Über die

# Spektren des Jod.

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doctorwürde

**der hohen philosophischen Facultät**

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt und mit den beigefügten Thesen öffentlich verteidigt

**am 15. October 1897**

von

**Heinrich Konen**

aus Köln.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Opponenten:

cand. phil. Ludwig Coellen
cand. iur. Walter Schaufuss
Dr. iur. Josef Hollender
Gerichtsreferendar.

---

**Köln,**

Buch- und Steindruckerei von Ph. Amsel.

1897.

# Ueber die Spektren des Jod.

Die Spektra der Haloide bieten in mancher Hinsicht ein besonderes Interesse. Für ihre Emissionsspektra liegen neuere Messungen nicht vor, und das Absorptionsspektrum von Chlor scheint überhaupt noch nicht gemessen worden zu sein. So fehlt es ganz an Material zur Beantwortung der Frage, ob vielleicht jene Gruppe chemisch so verwandter Elemente ähnliche Gesetzmässigkeiten in ihren Spektren aufweist, wie sie von Kayser und Runge für mehrere Gruppen des Mendelejeffschen Systems entdeckt worden sind. (1) Eine derartige Fragestellung hat umsomehr Berechtigung, als man in letzter Zeit auch ein Metalloid jenen Gesetzen hat unterordnen können (2) und so zum ersten Male die Grenze überschritten hat, die in spektroskopischer Hinsicht die Metalloide von den Metallen zu trennen schien (3). Da die Spektra der Haloide ferner sowohl in Absorption, als in Emission unter den verschiedensten Bedingungen und mit den verschiedensten Hilfsmitteln hergestellt werden können, so bietet sich gerade bei ihnen Gelegenheit

(1) Abhandlungen der Berliner Akademie, Kayser und Runge, die Spektren der Elemente Berlin 1888—93, bes. die Nachschrift zur Abh. 4 Seite 61 u ff.

(2) Das Helium, siehe Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1895, p. 639 und 759, Runge und Paschen, das Spektrum des Kleveitgases, ferner Astrophysical Journal Jan. 1896, Runge and Paschen, on the spectrum of clèveite gas, ebenso in Nat. (52), 520, Sept. 26, 1895.

(3) Wasserstoff zu den Metallen gerechnet.

zu Messungen über Aenderungen der Spektra und deren Zusammenhang mit Dichte, Druck und Temparatur des Gases.

Vor allen übrigen Haloiden gebührt in dieser Hinsicht Jod der Vorzug, und seine Spektra wurden daher auf Vorschlag von Herrn Prof. Kayser von mir zum Gegenstand dieser Untersuchung gewählt.

## Apparat.

Zur Ausführung stellte mir Herr Prof. Kayser in der freundlichsten Weise ein kleineres Rowlandsches Konkavgitter von 20000 Linien pro inch zur Verfügung. Dasselbe war nach seinen Angaben auf einem schweren Eichentische montirt, dessen Kanten den rechten Winkel der Aufstellung bildeten und die Gleitschienen für den Querbalken trugen. Am lichtstärksten war das Gitter in der ersten Ordnung, namentlich im Ultraviolett, während es in der zweiten und dritten Ordnung lichtschwach war. Indes steht es dem Gitter, welches Eder und Valenta (4) benutzt und beschrieben haben, an Lichtstärke immerhin sehr bedeutend nach. So ist z. B. zur Aufnahme des Eisenfunkens, wie er mit einer Induktionsspule von 15 cm Schlagweite, einer grossen Leidener Flasche und einem Strome von 10—12 Ampère und 12 Volt erzielt wird, eine Zeit von etwa 20 Minuten erforderlich, während Eder und Valenta eine halbe Minute Belichtungszeit angeben. (5) (6) Allerdings haben sie auch einen Strom von 8 Ampère und 100 Volt angewendet. In der zweiten Ordnung musste ich die 5 bis 6 fache Zeit exponiren, um gleich ausexponirte Bilder zu erhalten wie

(4) Denkschriften der math. naturw. Klasse der k. Akademie der Wissensch. zu Wien, Bd. LXIII, 1896. Eder und Valenta, Die Spektren von Kupfer, Silber und Gold, p. 1—5 [189—193].

(5) Eder und Valenta, l. c. p. 7 [195].

(6) Im Laufe der Zeit nahm die Lichtstärke langsam ab; anfangs war die Belichtungszeit kürzer, später länger, als angegeben. Nach gütiger Mitteilung von Herrn Prof. Kayser hat dies darin seinen Grund, dass nach längerem Gebrauch der Glanz des Spiegels abnimmt und eine Reinigung mit Ammoniak notwendig wird.

in der ersten Ordnung, die Bilder selbst waren von tadelloser Schärfe. „Geister“ habe ich niemals bemerken können. Als Spalt wurde ein hochpolirter Stahlspalt benutzt: derselbe wurde beim Gebrauch des Funkens durch eine Quarzplatte geschützt, und der Funke unmittelbar vorgesetzt. Es erwies sich als ungünstiger, das Bild des Funkens durch eine Quarzlinse von 250 mm Brennweite und einer linearen Oeffnung von 55 mm auf den Spalt zu projiciren. Die ohne dieselbe erzielten Bilder hatten eine Höhe von 5 bis 8 mm. (7) Photographirt wurde auf Films und zwar wurden durchgängig mit Erythrosin sensibilisirte benutzt, wie sie von Dr. Schleussner als „orthochromatische“ in den Handel gebracht werden. In der Kassette befanden sich zwei auf den Grundkreis der Aufstellung gekrümmte Leisten, welche zwischen sich einen Spalt von cr. 2 cm Breite liessen. Auf diese wurde ein Film von der Breite von 6 bis 7 cm durch einen Metallstreifen fest angedrückt. Dadurch, dass der Zwischenraum der Leisten vergrössert werden konnte und die Kamera in vertikaler Richtung verschiebbar war, wurde es ermöglicht, gegebenenfalls mehrere Spektra auf der gleichen Platte aufnehmen zu können. Jeder Film hatte eine Länge von 24 cm und reichte in erster Ordnung vom äussersten Ultraviolett bis etwas über die D Linien, so dass auf den Millimeter je nach der Temperatur und den Umständen 16.72 bis 16.77 A. E. kamen, meistens waren es 16.74. Das Arbeiten mit Films scheint mir bequemer, als das mit leicht zerbrechlichen Solinglasplatten, wie es Eder und Valenta beschreiben, (8) welche sicherlich nur deshalb nicht zu dem einfachen Auskunftsmittel gegriffen haben, weil sie unregelmässige Schrumpfung und Unebenheit des Films befürchteten, die ein genaues Ausmessen unmöglich machten. In der That hat Liveing (9) Erfahrungen mit Films gemacht,

---

(7) Vergl. Eder und Valenta, l. c. p. 5 [193]. Eder und Valenta erklären ohne Kondensator erhaltene Spektrenphotographien von Funken für ungeeignet zum Ausmessen, da sie zu schmal seien. Ich habe in dieser Hinsicht nicht die geringste Schwierigkeit gehabt.

(8) Eder und Valenta l. c. p. 4. [192].

welche solche Befürchtungen bestätigen. Ich kann ihm jedoch nur teilweise beistimmen. Freilich erwies es sich als absolut nötig, die Films auf's sorgfältigste nach dem Entwickeln und Fixiren in einem ungeheizten, kühlen Raum langsam zu trocknen und gepresst aufzubewahren; wurden sie aber dann zwischen zwei Spiegelglasplatten auf der Messmaschine gemessen, so war keine Unregelmässigkeit zu bemerken. ([10]) Die Kontrolle wurde jedesmal ausgeübt, indem mit dem zu untersuchenden Spektrum das Eisenspektrum auf die Platte photographirt und mitgemessen wurde. ([11]) Die Abweichungen der berechneten von den wahren Wellenlängen der Eisenlinien bildeten stets eine ziemlich regelmässige Kurve, aus der die anzubringenden Korrekturen interpolirt wurden. Die Justirung wurde für gewöhnlich nur in der ersten Ordnung durchgeführt, da diese allein benutzt wurde. Bei besonderen Anlässen wurde jedoch das von Kayser ([12]) gegebene Verfahren angewendet. Auch bei diesem Gitter brachte eine Spaltverrückung von $^1/_4$ mm schon einen sehr merkbaren Fehler hervor, ([13]) was bei der geringen Brennweite vorauszusehen war, zumal der Fokus für monochromatisches Licht, wie es bei Spektralversuchen benutzt wird, genauer definirt ist, als für weisses. Leider hielt bei der Erschütterungen im höchsten Masse ausgesetzten Lage

---

([9]) Proc. of the Cambridge Phil. Soc., Vol. IX., Part. III. Prof. Liveing: on photographing the whole length of a Spectrum ad once. Die Streifen waren allerdings 65 cm lang!

([10]) Möglich ist ja, dass die von Eder und Valenta benutzten Glasplatten noch viel zuverlässiger sind. Ich glaube es aber kaum, denn wenn ich auch mit dem kleineren Gitter keine Glasplattenaufnahmen gemacht habe, so stand mir doch der Vergleich mit den Glasplattenphotographien des grossen Gitters zur Verfügung.

([11]) natürlich gleichzeitig und mit Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln. Vergl. Eder und Valenta, l. c. p. 5, [193]. Anm. Runge and Paschen: on the Spectrum of Clèveite Gas. Astrophysical Journal. Jan. 96. Sep. S. 6. Kayser: Ueber die Spektren des Argon, Sitzungsberichte der Berliner Akademie 1896 p. 555.

([12]) Handbuch der Physik Herausgegeben von Winkelmann, Breslau, 1894. II. Bd., I. Abth. p. 412—413.

([13]) Eder und Valenta. l. c., p. 5 [193].

des physikalischen Instituts zu Bonn ([14]) eine Einstellung nur zufällig einige Tage, ja sie änderte sich bisweilen trotz aller Vorsichtsmassregeln an einem Tage mehrmals. So missrieten denn 60% aller Photographien infolge der Erschütterungen während der Exposition; Photographien mit einer Belichtungszeit von mehr als zwei Stunden sind mir überhaupt nur ausnahmsweise am Tage geglückt.

Durch die gütige Erlaubnis von Herrn Prof. Kayser ward es mir ermöglicht, neben jenem kleineren Gitter seine grosse, mit einem Gitter von 16000 Linien p. inch und einem Radius von 6.5 m versehene Gitteraufstellung zu benutzen, da, wo es wünschenswert schien, mit grösserer Auflösung zu arbeiten, als sie das kleinere Gitter in der ersten Ordnung gab. Dem Arbeiten mit diesem grossen Gitter stehen in Bonn naturgemäss noch viel grössere Hindernisse im Wege. Ich darf in dieser Hinsicht auf die Schilderung verweisen, welche Prof. Kayser von den Schwierigkeiten macht, mit denen selbst er zu kämpfen hatte. ([15]) Aus diesem Grunde wurde nach einer Reihe missglückter Versuche ausschliesslich nachts gearbeitet, wobei sich die Stunden von 12 bis 5 Uhr am geeignetsten erwiesen, obschon auch so noch manche Photographie unscharf wurde.

# I. Die Emissionsspektra des Jod.

## A. Kurze Literatur-Uebersicht.

### a) Der Joddampf wird durch Entladungen zum Leuchten gebracht.

Das Linienemissionsspektrum des Jod, zuerst von Plücker beobachtet ([16]) ([17]) ist später von ihm und Hittorf genauer beschrieben und gemessen worden. ([18]) Diese Messungen

([14]) ([15]) Sitzungsbericht der Berliner Akademie 1896, p. 551 u. f Ueber die Spektren des Argon.

([16]) Plücker, Pogg. Ann. 105. p. 83 (1858).

([17]) Plücker, Pogg. Ann. 107. p. 638 (1859) (mit Messungen.)

([18]) Plücker a. Hittorf, Phil. Trans. (155) p. 1—29 (1865).

und Beobachtungen wurden dann von Salet wiederholt [19] [20] der zugleich das von Plücker vorhergesagte Bandenemissionsspektrum auffand und untersuchte. [19] [20] [21] Alle haben nur mit geringer Dispersion im sichtbaren Teil des Spektrums gearbeitet und ihre Messungen zeigen erhebliche Abweichungen. Plücker und Hittorf erzeugten das Spektrum in einer erhitzten Vakuumröhre durch die Entladungen eines Induktoriums. Durch Einschalten einer Leidener Flasche sowie durch Dichtesteigerung des Gases in der Röhre vermehrte sich die Lichtentwicklung. Am stärksten waren die Linien im Grün. Erst wenn diese sich schon verbreiterten, nahm im Blau und Violett der Glanz zu. Die gleichen Beobachtungen machte Salet, der auch Röhren herstellte, indem er durch verdampfendes Jod die Luft austrieb und dann zuschmolz. Bei steigender Dichte war die Funkenbahn bläulich und von einer spindelförmigen, orangefarbigen Hülle „glühenden" Joddampfes umgeben. Mit schwacher Entladung sowie in weiten Röhren erhielt er „ein dem Absorptionsspektrum entsprechendes Bandenemissionsspektrum." Dann hat Ciamician bei seinen spektralanalytischen Spekulationen das Linienspektrum des Jod in Geisslerschen Röhren hergestellt und grosse Veränderlichkeit mit dem Druck gefunden. [22] Weitere Beobachtungen des Bandenspektrums wurden angestellt von Goldstein [23] und Ebert [24] welche sich beide auf eine kurze Beschreibung desselben beschränken,

---

[19] Ann. de chimie (4). 28. 1872, p. 29. Salet, sur les spektres des métalloides.

[20] Salet: Traité élémentaire de spectroscopie, Bd. I. Paris 1888. p. 172 u. f.

[21] Salet: sur le spectre primaire de l'iode compt. rend. Bd. 75 (1872) p. 76.

[22] Ciamician: Wiener Ber. (76) 2, p. 499—517, 1877. Wiener Ber. (77). 2. p. 839—841, 1878. Wiener Ber. (78). 2 p. 867—890, 1878.

[23] E. Goldstein, Emissionsspektra bei den Haloiden. Verh. der phys. Gesellsch. zu Berlin 1886. Nr 5., p. 38—41., Beibl. 14., p. 616. Die angekündigte ausführliche Beschreibung scheint nicht publicirt worden zu sein.

[24] Wied. Ann. Bd. 53. 1894 p. 157. H. Ebert, elektrische Schwingungen.

sowie von Trowbridge und Richards, ([25]) welche die Herstellung des Linien- wie des Bandenemissionsspektrums erwähnen bei Gelegenheit einer Untersuchung, aus der sie den Schluss zogen, dass die Bandenspektra der Gase einer gedämpft schwingenden oder kontinuirlichen Entladung, die Linienspektra einer ungedämpften zukommen.

### b) Der Joddampf wird durch den Funken zum Leuchten gebracht.

Das Funkenspektrum des Jods zu erhalten ist in allerneuester Zeit A. de Gramont geglückt, indem er Flaschenfunken auf geschmolzene Jodide schlagen liess ([26]); auch hat er Messungen angestellt, allerdings wieder, wie Salet, bei geringer Dispersion und Auflösung, so dass die Zahlen der beiden Beobachter manchmal um mehrere A. E. von einander abweichen ([26 a]).

### c) Der Joddampf wird durch Erwärmung zum Leuchten gebracht. ([27])

#### 1) In der Flamme.

Wüllner hat zuerst das Bandenemissionsspektrum des Jod erhalten, indem er Jod in einer Wasserstoffflamme verdampfen liess. ([28]) Mitscherlich ([29]) wiederholte den Versuch,

---

([25]) Phil. Mag. Bd. 43, Febr. 1897., p. 138. J. Trowbridge and Wm. Richards, The Multiple Spectra of Gases, p. 135—139.

([26]) Ann. de Chimie et de Physique, 7. serie t. X, février 1897. A. de Gramont: Spektres de dissociation des sels fondus. Métalloïdes: chlore, brome, iode.

([26 a]) Es scheint freilich dass Mitscherlich (Pogg. Ann. 121 (1864) Seite 485) schon eine ganz ähnliche Methode benutzt hat, indem er Funken zwischen festen Jodelektroden überschlagen liess. Ob er Jodkrystalle oder Jodide angewandt hat, geht aus der Beschreibung nicht hervor.

([27]) Ohne auf die Frage einzugehen, ob die Erwärmung die eigentliche Ursache des Leuchtens ist, oder nicht.

([28]) Pogg. Ann. 120 (1863) p. 158—167. Wüllner: Zur Absorption des Lichtes. Wüllners Lehrbuch. Bd. II., 4. Aufl., p. 292—293

([29]) Pogg. Ann. 121 (1864) Mitscherlich über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. p. 474, p. 485—486 und 488.

ohne, wie es scheint, Wüllners Arbeit zu kennen, und fand sowohl in der Wasserstoff-, als in der Kohlenoxydflamme ein Bandenspektrum, das aber durchaus nicht dem Bandenabsorptionsspektrum entsprach; dieses letztere erhielt er, wenn Joddampf im Ueberschuss da war. ([29a]) Von beiden Spektren giebt er — allerdings nicht sehr deutliche — Zeichnungen, die das Gesagte bestätigen. Das erstgenannte Bandenspektrum hält Mitscherlich dennoch für ein Jodspektrum, da es sich sowohl in der Wasserstoffflamme, wie in der Kohlenoxydflamme herstellen lässt und also nur einer Sauerstoffverbindung des Jods zukommen kann. Eine Oxydation bei dieser Temperatur erscheint aber wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindungen von Jod und Sauerstoff höchst unwahrscheinlich. Salet fand gleichfalls das von Mitscherlich beschriebene Spektrum und mass auch annähernd die Wellenlängen der Maxima. ([30]) Er schreibt es dem Jodwasserstoff zu, da er zeigen konnte, dass sich solcher in der Flamme bildet, indem er in dieselbe eine kleine Kühlschlange brachte; an dieser sammelten sich Wassertropfen, welche auf Jodwasserstoff reagirten. Hiermit scheint jedoch Mitscherlichs Versuch mit der CO-Flamme noch nicht widerlegt, zumal da die Bildung von H J eine sekundäre sein kann. Wenn viel Joddampf gegenwärtig war, so nahm die Flamme, die bisher grünliches Licht ausgesendet hatte, eine gelbrötliche Färbung an und es erschien das Bandenemissionsspektrum, das ein negatives Bild des Absorptionsspektrums war, wovon sich Salet, ebenso wie Wüllner früher, ausdrücklich überzeugte. Salet hebt besonders hervor, dass bei der geringen Dispersion, die man wegen der Lichtschwäche des Spektrums anwenden könne, das Emissinsspektrum leicht mit dem Absorptionsspektrum verwechselt werden könne. Nach der Beschreibung Mitscherlichs lässt sich die Möglichkeit nicht ausschliessen, dass bei dem letzteren eine derartige Verwechselung vorliegt; auch geben seine Zeichnungen keinen

---

([29a]) **Mitscherlich**, l. c., p. 488.

([30]) Salet, Traité élémentaire de spectroscopie, Bd. 1, Paris 1888. p. 172 u. f. Salet, ann. de chim. (4) 28, 1872, Seite 29 u. f.

Aufschluss, da man nicht erkennen kann, nach welcher Seite die Banden abfallen. Seit Salet scheint des Spektrum nicht mehr untersucht worden zu sein.

### 2) In geschlossenem Gefässe.

Von Metalldämpfen abgesehen sind Jod und Brom die einzigen Gase, welche man durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen zum Leuchten bringen kann. Die Erscheinung, welche beim Jod am deutlichsten ist, wurde zuerst beobachtet und beschrieben von Salet. ([31]) Derselbe erhitzte Joddampf in einer Hartglasröhre von aussen mittelst einer Flamme oder von innen durch eine vom elektrischen Strome durchflossene Platinspirale. Der glühende Joddampf sendete ein schwaches kontinuirliches Licht aus, das dem roten Teil des Absorptionsspektrums entsprach. Bei stärkerer Erhitzung traten kannelirungsartige Streifen auf, die den Absorptionsbanden zu entsprechen schienen. Von diesem letzten Umstand überzeugte sich Salet durch den direkten Vergleich der beiden Spektren. Bei der Weissglut verlor der Joddampf immer mehr seine Farbe.

Diese interessanten Eigenschaften des Jods scheinen seit Salet nicht mehr untersucht worden zu sein; in neuester Zeit haben sie jedoch eine gewisse Rolle in dem Streite gespielt, welcher an die Arbeit von Pringsheim ([32]) über das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase anknüpfte, und auf den einzugehen sich später Gelegenheit finden wird.

## d) Der Joddampf leuchtet durch Fluoreszenz.

Diese Eigenschaft des Joddampfes wurde zuerst festgestellt von Lommel, ([33]) welcher beobachtete, dass Jod ein orangegelbes Fluoreszenzlicht aussendet und dass zur Erregung

---

([31]) siehe 30; ausserdem compt. rend., Bd. 74 (1872) p. 1249.

([32]) E. Pringsheim, Wied. Ann. 45, p. 428. 1892.
„ „ 43, p. 497. 1893.

([33]) Wied. Ann. 19., p. 356. 1883. E. Lommel, Die Fluoreszenz des Joddampfes.

desselben die grünen Lichtstrahlen am wirksamsten, die roten, violetten und ultravioletten ganz unwirksam sind. Das lichtschwache Spektrum war aus Orange, Grün und Gelb zusammengesetzt und im Orange verhältnismässig am lichtstärksten. Helle oder dunkle Streifen waren nicht zu sehen.

Auch über diese Eigenschaft des Joddampf's scheinen neuere Beobachtungen nicht angestellt worden zu sein.

## B. Versuche und Messungen.

Ueberblickt man die angeführte Literatur, so sieht man, dass es möglich ist, den Joddampf durch sämtliche Mittel zum Leuchten zu bringen, die überhaupt bei Gasen und Dämpfen anwendbar sind, die Bogenlampe allein ausgenommen, und dass der Joddampf hinsichtlich seiner Eigenschaft, zu fluoresziren sogar eine Ausnahmestellung einnimmt — wenigstens unter den Metalloiden ([34]).

Um daher eine vollständige Uebersicht über alle Methoden zu haben, nach welchen sich Jodemissionsspektra erzeugen lassen, blieb mir nur übrig, zu versuchen, ob sich durch den Kohlebogen ein Leuchten des Joddampfes hervorrufen lässt.

### 1) Jod in der Bogenlampe.

Bei Anwendung mässiger Jodmengen fielen die Versuche sowohl mit Kohle-, als mit Metallstäben völlig negativ aus, gleichviel, ob festes Jod in den Krater der positiven Kohle gebracht wurde, oder ob mit Joddampf gemischte Gase (N, H, Luft,) von der Seite her oder durch eine Längsbohrung einer Elektrode in den Bogen geleitet wurden; ebensowenig liess sich eine Veränderung im Spektrum des Bogenlichtes bemerken, wenn die Elektroden mit starken Jodlösungen getränkt, getrocknet und dann benutzt wurden. Um Jod in grosser Menge in den Bogen zu bringen, wurde die positive Kohle

([34]) Seid Wiedemann und Schmidt die Fluoreszenz des Natrium und Kaliumdampfes gefunden haben. Wied, Ann. Bd. 57 (1896) p. 447.

bis auf ein ziemlich dickes Bodenstück ausgehöhlt, so dass sie die Form eines sehr dickwandigen, oben offenen, unten geschlossenen Cylinders hatte, und der Hohlraum voll Jod gepresst. Schliesst man den Strom, so verdampft in wenig Augenblicken die gesamte Jodmenge und ein starker Strom äusserst dichten Joddampfes geht durch den Bogen entlang der negativen Kohle. Im Spektrum des Bogens selbst ist nichts ungewöhnliches zu sehen, nur erhält man natürlich leicht das Absorptionsspektrum des Joddampfes.[35] Oberhalb des Bogens bildet jedoch der Joddampf eine orangefarbige „Flamme," welche in ihrer Spitze in den gewöhnlichen Joddampf ausgeht. Es macht Schwierigkeiten, in der Nähe des hellleuchtenden Bogens das lichtschwache Spektrum dieser „Flamme" zu beobachten; es ist aus Grün, Gelb, Orange und Rot zusammengesetzt und gleicht dem Spektrum, das man erhält, wenn man Joddampf in einer Röhre erhitzt oder im Ueberschuss mit Wasserstoff verbrennt. Zuweilen sieht man auch Andeutungen von Banden, wenn die Umstände gerade besonders günstig sind. Es scheint somit dies Spektrum dem Spektrum des erhitzten Joddampfes zu entsprechen und allein der Hitze des Bogens seine Entstehung zu verdanken. Bemerkenswert ist noch, dass in der unmittelbaren Nähe des Bogens der Joddampf fast farblos ist. Es kann dies nicht allein von der Kontrastwirkung und der Intensität des Bogenlichts herrühren, da sich die Erscheinung auch in tangentialer Richtung zeigt.

Im allgemeinen kann also der Versuch, Jod in der Bogenlampe zum Leuchten zu bringen, als gescheitert bezeichnet werden; da ja die bei Ueberschuss von Joddampf auftretende Erscheinung eine sekundäre ist und nach den übrigen Eigenschaften des Jods zu erwarten war.

---

[35] Einige Male sah ich im Grün und Blau Linien aufblitzen, die mir dem Jodspektrum zu entsprechen schienen, wie man es in Geisslerröhren erhält. Da ich die Erscheinung jedoch nicht regelmässig erhielt, auch wegen der Kürze der Zeit eine Identifizirung der Linien nicht möglich war, so kann ich auf die Beobachtung kein Gewicht legen.

## 2) Jod in Vakuumröhren.

### a) Allgemeines.

Die Vakuumröhren stellte ich mir in den verschiedensten Gestalten, Grössen und Weiten her. Am zweckmässigsten erwies sich die angedeutete Form. (Figur 1) Für das Ultraviolett wurde beim Blasen bei a eine grössere Menge Glas gesammelt, dann abgeschliffen und eine Quarzplatte aufgekittet. (Figur 2) Diese Form erlaubte, mit der Röhre bis auf 1 cm oder näher an den Spalt heranzugehen, so das Gitter stets ganz voll Licht zu haben ([36]) und doch zwischen Rohr und Spalt den Eisenfunken zu bringen, um beide Spektra gleichzeitig aufzunehmen. Ausserdem lässt sich die Röhre zur Quer- und Längsdurchsicht verwenden, so dass man während einer Aufnahme immer bequem kontrolliren kann. Die Elektroden waren aus Platindraht, da Aluminium — entgegen den Angaben Salet's ([37]) — bei stärkerer Entladung auf's heftigste angegriffen wurde, so dass nach kurzer Zeit die ganze Innenfläche des Rohrs mit einer Salzkruste bedeckt war. Allein auch der Platindraht sowie wahrscheinlich das Rohr selbst werden bei länger dauernder Entladung von Jod angegriffen, so dass sich ein fester Wandbeleg bildet. Röhren mit wenig Jod leuchteten mit der Zeit immer schwächer und verloren zuletzt ganz ihre Leitungsfähigkeit ([38]) ([39]). Diese liess sich durch starkes Erhitzen wiederherstellen, wenn auch in immer schwächerem Masse. Bei Versuchen mit gleich gestalteten elektrodenlosen Röhren — in denen man nur schwer das Linienspektrum erhält —

---

([36]) Vergl. (11) Seite 4, besonders Kayser, Argon, Sitzungsberichte der Berl. Akad. 1896, p. 555. vergl. (70).

([37]) Salet, Ann. de chimie. 4. série. T. XXVIII. 1873., p. 30.

([38]) Dass das Platin angegriffen wird und die Leitungsfähigkeit der Röhre abnimmt, hat schon Plücker bemerkt. Pogg. Ann. 105 (1858) Plücker, Untersuchungen über Entladungen, p. 83.

([39]) Lüdeking untersuchte die Wirkungen der Entladungen auf Joddampf, indem er 3 Wochen solche durch eine Glaskugel mit Joddampf gehen liess. Aus seiner Glasanalyse fand er, dass das Jod an die Alkalien des Glases gebunden war. Chem. News. 61 (1890) p. 1—2.

konnte ich keinen Unterschied gegen die mit Platinelektroden versehenen Röhren finden und benutzte daher — der Lichtstärke wegen — nur die letzteren. Gefüllt wurden die Röhren mit käuflichem „chemisch reinem“ Jod. Anfangs reinigte ich dies selbst nochmals nach verschiedenen Methoden. (40) Da jedoch die Röhren, die mit den verschiedenen Jodsorten gefüllt waren, keine Verschiedenheiten zeigten, so sparte ich mir die Mühe und benutzte direkt das käufliche Jod. Dennoch habe ich Grund zu glauben, dass alles noch so sorgfältig gereinigte Jod noch spektroskopisch bemerkbare Beimengungen enthält. Bei den Messungen werde ich hierauf näher einzugehen haben. Zuerst stellte ich die Röhren her nach den von Ebert und Goldstein angegebenen Methoden (41), indem ich kleine Glaskügelchen voll Jod füllte und sie durch beigefügte Glasstücke später in der evakuirten Röhre zertrümmerte. Da indes auch bei diesem Verfahren ein starkes Erhitzen der Röhre nicht wohl möglich war, und die vielen Glassplitter in der Röhre lästig wurden (42), so wählte ich ein bequemeres Verfahren, das ebensogut zum Ziele führte. Ich pumpte jede Röhre sorgfältig leer, soweit es ging, und reinigte sie durch starkes Erhitzen. Dann erst sublimirte ich die gewünschte Menge Jod hinein aus einem Ansatzrohre, das dabei nur sehr wenig erwärmt zu werden brauchte. Die blosse Handwärme genügte schon. Allein selbst diese Vorsicht war überflüssig, indem die so hergestellten Röhren gegen die durch blosses Einfüllen und sorgfältiges Leerpumpen hergestellten keinen Unterschied aufwiesen und nichts von den gewöhnlichen Verunreinigungen, dem Sauerstoff und namentlich dem Stickstoff

---

(40) Nach den im „neuen Handwörterbuch der Chemie von Fehling“ unter „Jod“ angegebenen. Bei dieser Gelegenheit fiel mir auf, dass man leicht eine braune, feste Modifikation des Jods erhalten kann, wenn man eine konzentrirte Lösung in Schwefelkohlenstoff unter dem Gebläse verdampfen lässt.

(41) vergl. 23. 24., Seite 6, besonders Ebert, Wied. Ann. 53. (1894) p. 157.

(42) Bei ihrer grossen Oberfläche werden diese Splitter von Jod stark angegriffen, besonders wenn sie in die Kapillare gerathen.

und dem Wasserstoff zeigten. Da das im Vakuum auch ohne Entladung verdampfende Jod das Quecksilber der Pumpe stark angriff, so wurde zwischen Pumpe und Röhre ein mit K H O oder Na H O gefülltes Absorptionsrohr eingeschaltet, das auch im Vakuum und in dauernder Verbindung mit $P_2 O_5$ stets genügend Feuchtigkeit behielt, um nicht die kleinste Spur Joddampf in die Pumpe eindringen zu lassen. Dem Abschmelzrohr wurde stets — ausser bei den geringsten Dichten — eine Länge von etwa 5 cm gelassen. Man konnte dann grosse Mengen Jod in die Röhre einführen, ohne die Dichte zu steigern. Denn unter dem Einfluss der Entladungen sublimirte das Jod in das Ansatzstück und von dort verdampfte immer gerade genug, um (beim Linienspektrum) ein hellleuchtendes bis ins äusserste Ultraviolett reichendes Spektrum zu geben. Um grosse Dichten zu erhalten, wurde das Ansatzrohr erwärmt; oder es wurde am entgegengesetzten Ende der Vakuumröhre noch ein Ansatzstück angebracht, so dass man während der Entladung das Jod durch die Kapillare überdestilliren lassen konnte. Für ganz geringe Dichten wurde das Ansatzrohr ausgezogen nahe bei der Röhre selbst und abgeschmolzen, während schwache Entladungen durchgeschickt wurden. (Figur 3)

Solche Röhren sind indes viel lichtschwächer und halten, wie erwähnt, nur kurze Zeit.

Zur Erzeugung der Entladungen konnte ich ein Induktorium von 8 cm Schlagweite, eins von 15 cm, sowie eins von 30 cm Schlagweite benutzen; sie wurden betrieben mit einem Strom von 2 bis 15 Ampère und 2 bis 14 Volt, in dessen Kreis ein Widerstand eingeschaltet war, der für jeden Fall in passender Weise regulirt wurde.

Mit wechselnden Versuchsbedingungen wechselte das Aussehen des Spektrums sehr.

### b) Das Bandenemissionsspectrum.

Bei weitem Rohr, kleinem Ruhmkorff und geringer Stromstärke erhält man ohne Kondensator das zuerst von Salet beschriebene Bandenspektrum — freilich zugleich mit den

stärksten Linien des Linienspektrums, die man nicht zum Verschwinden bringen kann und welche also beiden gemeinsam sind. Das Bandenspektrum besteht — abgesehen von den Linien — aus zwei leuchtenden Bändern. Das eine entspricht in seiner Lage den Banden des Absorptionsspektrums und erstreckt sich vom Grün je nach den Umständen mehr oder weniger weit ins Rot. Das andere reicht von 4790 bis ins äusserste Ultraviolett und entspricht in keiner Weise dem Absorptionsspektrum, denn es besteht gerade aus dem Licht, welches der Joddampf vollkommen durchlässt. Zwischen beiden Teilen ist ein völlig dunkler Raum, der dem Streifen kontinuirlicher Absorption entspricht, den Joddampf mittlerer Dichte (bei welchem die Banden im Grün noch sichtbar sind) aufweist. Von dem dunklen Hintergrunde heben sich einige auch dem Linienspektrum angehörige Linien besonders auffallend ([43]) ab, namentlich die Linie 5161.36 nach dem Grün zu und 4666.83 am blauen Rande des dunklen Teils ([44]) ([45]).

Der rote Teil des Spektrums ist für gewöhnlich sehr lichtschwach, so dass man ihn bei stärkerer Dispersion überhaupt nicht sieht. Unter günstigen Umständen steigert sich jedoch seine Intensität und man bemerkt dann Banden, die umgekehrt abfallen ([46]), wie die des Absorptionsspektrums und das negative Abbild derselben zu sein scheinen. Bei gegebenem Rohr, Induktorium und Stromstärke war eine bestimmte Unterbrechungszahl jedesmal die günstigste und das Spektrum zeigte sich äusserst empfindlich gegen kleine Veränderungen derselben. Am besten war es, das Rohr

---

([43]) vergl. Ebert Wied Ann. 53 (1894) p. 157. Es ist auffallend, dass Ebert ausdrücklich von „nur zwei“ Linien spricht. Ich konnte sowohl mit dem Auge, als auf der Photographie eine ganze Anzahl sehen und zwar eben die stärkeren des Linienspektrums.

([44]) Salet erwähnt nirgends (vergl. 19, 20, 21.) etwas von Linien.

([45]) Die Wellenlängen (siehe später) sind ermittelt durch einmaliges Ausmessen sowie durch Vergleich mit einer Photographie des Linienspektrums. Beide Photographien wurden aufeinandergelegt und es zeigte sich, dass die Linien in beiden Stück für Stück coincidirten.

([46]) Die Banden beide Male nach den hellen Seiten beurteilt.

ziemlich gross zu nehmen, etwa 7—8 mm weit und von dem früher beschriebenen Format. Verengerung der Röhre wirkte wie Steigerung der Stromstärke. Für diese letztere gab es gleichfalls ein Optimum, wenn dasselbe auch nicht so scharf definirt war, wie das für die Unterbrechungszahl. Beide Optima waren keine absoluten, sondern wechselten von Rohr zu Rohr und von einem Induktorium zum anderen.

Der blaue und ultraviolette Teil des Bandenspektrums verhält sich in mancher Hinsicht entgegen gesetzt, wie der rote Teil. Er besteht aus einem verhältnismässig lichtstarken kontinuirlichem Band, das mehrere ganz diffuse Maxima aufweist. Weder auf Photographien noch mit dem Auge ist die Spur einer Andeutung zu bemerken, dass es sich in Linien auflösen lassen könnte. Die beiden Hauptmaxima liegen bei 4270 und 3300. Die Intensität dieses Teiles nimmt mit steigender Spannung sowie besonders in engeren Röhren oder bei grösserer Stromstärke bedeutend zu, so dass die Röhre, die sonst eine graue, beim deutlichen Vorhandensein der Banden graurötliche Färbung zeigt, nun ein ziemlich intensives bläuliches Licht aussendet. In diesem Falle ist von den roten Banden nichts mehr zu bemerken; nur bei sehr geringer Dispersion sieht man noch einen äusserst schwachen Lichtschimmer an ihrer Stelle. Wird auch für den blauen Teil das Optimum überschritten, indem man die Röhre sehr eng nimmt ([47]) oder die Stromstärke bedeutend steigert, so verblasst allmählich auch der blaue Teil des Bandenspektrums und es tritt das Linienspektrum erst im Grün und Rot (sobald hier die Banden verschwinden,) dann im Blau und Violett immer stärker hervor und zuletzt bleibt nur noch ein Rest der diffusen Bande bei 3300, der nun aber einen regelmässigen Bestandteil des Linienspektrums bildet.

Es ist leicht, durch Steigerung der Dichte resp. durch Erwärmen der Röhre den roten Teil des Bandenspektrums zum Verschwinden zu bringen; der blaue Teil bleibt indes so lange überhaupt die Entladung durchgeht. Freilich tritt

([47]) Ich ging bis 0.05 mm.

dann gleichzeitig das Linienspektrum schon recht lichtstark auf. Einschaltung von Leidener Flaschen zerstört sofort das Bandenspektrum, den blauen, wie den roten Teil. Schaltet man die Kondensatoren wieder aus, so kann man den blauen Teil sofort wiedererhalten, den roten erst, wenn man der Röhre einige Minuten Ruhe gelassen hat.

Die beschriebenen Erscheinungen wurden, soweit sie sich im sichtbaren Teil des Spektrums abspielen, zunächst mit dem Auge beobachtet. Hierzu wurden nebeneinander benutzt: ein auf einem Spektrometer von Schmidt und Hänsch aufgestelltes Steinheilsches Flintglasprisma von 60,° ein Hoffmansches Spektroskop à vision directe und ein Rowlandsches Plangitter von 14438 Linien p. inch, das auf einem Krüssschen Spektrometer aufgestellt wurde und nach der Methode des feststehenden Kollimatorrohres und Fernrohres benutzt wurde. Bei diesem letzten Apparat war aber auch in der ersten Ordnung die Dispersion schon zu gross, so dass man nur unter sehr günstigen Umständen die einzelnen Teile des Bandenspektrums, namentlich die Kanten der Banden völlig deutlich sehen konnte. Die Helligkeit des ganzen Spektrums nimmt — wie ja für den kontinuirlichen Teil vorauszusehen — mit steigender Dispersion rasch ab, so dass die gleichzeitig vorhandenen Linien auf völlig dunklem Grund zu stehen scheinen. Diese rasche Abnahme erstreckt sich auch auf die Banden, trotzdem dieselben wahrscheinlich aus Linien bestehen. Die Helligkeit jeder einzelnen Linie liegt eben unter der Reizschwelle, und nur so lange sie nicht aufgelöst sind, bleiben die Banden sichtbar, verhalten sich aber dann in bezug auf Lichtschwächung durch Dispersion wie kontiuirliches Licht. Uebrigens waren auch die Banden des Absorptionsspektrums in der benutzten ersten Ordnung nur andeutungsweise in Linien aufzulösen. (48) Für das Ultraviolett, sowie zur Ausmessung des Spektrums, wurde das oben näher

(48) Dass die „Auflösung," die man bei mittleren Dispersionen unter Umständen sieht, streng genommen keine ist, glaube ich bei Gelegenheit des Absorptionspektrums zeigen zu können.

beschriebene Konkavgitter benutzt, zumal auch zu hoffen war, dass dieses bei genügend langer Exposition noch Resultate liefern würde, bei Dispersionen, wo das Auge nicht mehr ausreichte.

Leider gelangen die Versuche nur einigermassen für das Ultraviolett und Blau, sowie für die Linien, die im Bandenspektrum enthalten sind; dagegen schlugen alle Bemühungen fehl, den roten, gelben und grünen Teil, d. h. die eigentlichen Banden zu photographiren. Der Hauptgrund war die Unmöglichkeit, hier in Bonn lange genug zu exponiren. Bei einer Expositionszeit von 48 Stunden erhielt ich mehrmals Spuren der Banden, die aber natürlich total unscharf und verwackelt waren. Diese Erfahrung rechtfertigt daher wohl — trotz der ungünstigen Lage der Banden im wenig wirksamen Teil des Spektrums — die Meinung, dass in einem zweckmässig gelegenen Institute eine Aufnahme des gesamten Bandenspektrums mit dem von mir benutzten Gitter sehr wohl zu erhalten wäre. (49)

Eine besondere Schwierigkeit ist noch hinsichtlich der Lichtquelle zu überwinden. Denn wenn auch Unterbrechungszahl, Stromstärke ect. günstig regulirt sind, so zeigt doch die Röhre nur kurze Zeit die Banden in Grün, Gelb und Rot. Unter dem Einfluss der Entladungen treten nach einigen Minuten Veränderungen ein, so dass der rote Teil des Spektrums verblasst und schliesslich verschwindet. Unterbricht man den Strom für 10 oder mehr Minuten, so kann das Spiel von neuem beginnen. Die Steigerung der Temperatur oder der Dampfdichte kann es nicht sein, die diese Erscheinungen bewirkt. Denn Röhren ohne festes Jod zeigen sie ebenso wie solche mit beträchtlichen Mengen davon und es verschlägt nichts, ob man die Röhren durch Eis kühlt

(49) Denn in den erwähnten Photographien war jede Linie oder Bandenkante mehrfach vorhanden — wenn auch nur spurenweise — und verwaschen. Die Belichtung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge verteilte sich also auf mehrere Stellen der Platte. Bei ruhiger Aufstellung würde die Belichtung nur eine Stelle getroffen und während der angegebenen Zeit eine ausreichende Schwärzung bewirkt haben.

oder nicht; (50) auch tritt ohne Kühlung keine besondere Erwärmung der Röhre ein, die auf nennenswerte Wärmeproduktion hindeutete, wie sie etwa stattfindet, wenn man eine Leidener Flasche einschaltet und nun das Linienspektrum erzeugt, obwohl doch die Gasdichte und die, die Röhre passirende Elektrizitätsmenge — in längeren Zeiten — die gleiche ist.

Dieser Ansicht von dem Verschwinden der Banden scheint freilich die Erfahrung zu widersprechen, dass es leicht ist, in Röhren, die festes Jod enthalten, durch Dichtesteigerung das Bandenspektrum zu zerstören. (51) Es ist in diesem Falle ja zuzugeben, dass möglicher Weise die Dichtesteigerung selbst oder die sekundäre, durch Wiederstandsvermehrung herbeigeführte Temperatursteigerung (52) oder auch beide die direkte Ursache der Aenderung des Spektrums sind. Wenn jedoch kein festes Jod vorhanden, die Dampfdichte also unveränderlich ist, fallen beide Ursachen fort. Es bleibt nur noch anzunehmen, dass die beim Durchgang der Entladung durch den Joddampf producirte Wärme nicht völlig durch Strahlung und Leitung fortgeführt wird, so dass die Temperatur der Röhre steigt und dass dies die Ursache der Aenderung des Spektrums wird. Allein bei näherer Betrachtung wird man auch diese Annahme fallen lassen müssen. Allerdings kann die Temperatur der einzelnen leuchtenden Jodmoleküle möglicherweise sehr hoch sein. Da jedoch das Bandenspektrum mehrere Minuten bleibt, kann sie nicht hoch genug sein um die Veränderung zu bewirken. Die durch

(51) Vergl. Seite 17.

(52) So heisst es meistens. Streng genommen wird man indes nicht sagen dürfen, dass Dichtesteigerung den Widerstand vermehre. Für die geringsten Drucke trifft es jedenfalls nicht zu. Ausserdem lässt sich die Bezeichnung „Widerstand" doch nur vergleichsweise auf Geisslerröhren anwenden Arrhenius hat eine Formulirung des Begriffs versucht (Arrhenius, Leitungsvermögen phosphoreszirender Luft, Wied. Ann. (32) 1887, p. 559). Allein so lange über die Natur der Leitung der Gase noch solche Unklarheit herrscht, scheinen derartige Versuche verfrüht, und die grösste Vorsicht geboten bei Schlussfolgerungen aus Bezeichnungen, die von Leitern erster und zweiter Klasse und vom Ohmschen Gesetz hergenommen sind.

ungenügende Wärmezerstreuung herbeigeführte Temperatursteigerung muss sich im Gegensatz zu jener gleichmässig über die ganze Gasmasse verteilen. Nun zeigte sich, dass sie nur wenige Grad beträgt und sich durch Kühlung ganz beseitigen lässt; da die Veränderlichkeit des Spektrums bleibt, kann sie also nicht die Ursache gewesen sein. Einen Einwand könnte man vielleicht noch machen; man könnte sagen: die Temperatursteigerung durch mangelhafte Wärmeableitung ist nicht in allen Teilen der Röhre gleichmässig; Kühlung kann nichts nützen, da sie nur auf die peripherischen Teile wirkt und von innen die Wärme nicht rasch genug fortgeschafft wird. Allein auch das kann nicht der Fall sein, da das Erscheinen und das Verschwinden des Spektrums im ganzen Querschnitt der Röhre gleichmässig erfolgt. Es ist somit wohl der Schluss erlaubt, dass von den bei konstanten Volumen ein Gas charakterisirenden Eigenschaften, nämlich Gewicht, Temperatur und Druck, im Falle der Röhren ohne festes Jod sich die beiden ersten beim Verschwinden der Banden im Rot nicht merklich geändert haben und dass ihre Veränderung bei Röhren mit festem Jod wohl der Anlass, nicht aber die direkte Ursache der Aenderung des Spektrums ist. Diese Ursache kann — wenn man nicht völlig neue und unbekannte Ursachen annehmen will, — nur mehr gesucht werden, entweder in einer Aenderung der Entladung oder in einer Aenderung des Druckes oder beider zugleich. Es ist aber nicht abzusehen, weshalb die Entladung ihren Charakter ändern soll, so lange alle Bedingungen im Stromkreise die gleichen bleiben; eine Aenderung wird vielmehr nur sekundär erfolgen können. Also bleibt als einzig mögliche primäre Ursache eine durch den längeren Durchgang der Entladungen ohne Temperaturerhöhung herbeigeführte Drucksteigerung. Eine solche ist aber nicht denkbar ohne Aenderung der Konstitution des Gases.

Eine Drucksteigerung direkt nachzuweisen wollte mir nicht gelingen, weder mit einem Manometer [53] noch mit

---

[53] J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc., Bd. 42, 1887. p. 343. on the

einem Flüssigkeitstropfen, welcher in einer Kapillare das eigentliche Rohr von einem weiten Ansatzteile abschloss, der mit Joddampf gleicher Dichte gefüllt war und mit dem Rohr auf gleicher Temperatur gehalten wurde. Der Druck im Rohre war zu gering, um sichere Messungen mit dem Manometer zu machen. Dazu kam, dass die Flüssigkeit, (54) die das Quecksilber gegen die Röhre abschloss, oder welche den Tropfen bildete, sich weder gegen Entladungen indifferent verhielt, noch — im zweiten Falle — die beiden Teile der Röhre isolirte; kleine Temperaturschwankungen und die allmähliche Absorption des Jod machten die Erscheinung noch komplizirter, so dass ein Schluss auf das Verhalten des Joddampfes während des Verschwindens des Bandenspektrums nicht zu ziehen war.

Für die Annahme einer Drucksteigerung scheint mir die Veränderung der Entladungsform während des Wechsels der Spektren zu sprechen. Während man nämlich beim Vorhandensein des Bandenspektrums den Weg der Entladung nicht verfolgen kann, ist dies in steigendem Masse der Fall, wenn jenes verschwindet.

Trotzdem nun der direkte Nachweis einer Drucksteigerung nicht gelungen ist, darf man sie doch wohl als die wahrscheinlichste Ursache der Veränderung des Bandenspektrums bezeichnen, auch ohne Zuhülfenahme der geltenden Anschauungen über die Natur der Bandenspektra und der Linienspektren, wenn man zur Unwahrscheinlichkeit aller anderen Ursachen noch die Thatsache hinzunimmt, dass Joddampf nachgewiesenermassen verhältnismässig leicht dissoziirbar

---

dissociation of some gases by the electric discharge, beobachtete in einem Gefäss mit $H_2SO_4$ Manometer beim Durchschlagen von Funken asymptotisches Ansteigen des Druckes, Abnahme der Dichte, Aufhellen der Farbe; keine Aenderung im Absorptionsspektrum. Dahingegen konnte Perman Proc Roy. Soc 48, 1891. p 45, weder nach der Dumasschen noch nach der Kundtschen Methode eine Dampfdichteveränderung nachweisen an Joddampf, durch welchen elektrische Entladungen gingen.

(54) Schwefelsäure.

ist. (55) Die Versuche freilich, eine Dissoziation durch Entladungen direkt nachzuweisen, scheinen kein einwandfreies Resultat geliefert zu haben. (53)

Fast alle Entladungen ausser reinen elektrischen Schwingungen (56) würden eine Dissoziation bewirken und der Einfluss einer Dichtesteigerung, Temperaturerhöhung oder Druckvermehrung würde darin bestehen, dass günstige Entladungsformen in ungünstige übergeführt würden, d. h. in solche, unter deren Einfluss die Dissoziation rascher von statten ginge. Durch die Veränderung des Gases kann dann wieder sekundär die Entladung beeinflusst und ihr Charakter geändert werden (57).

Da es mir, wie oben erwähnt (58) nicht gelang, die Banden im Rot und Grün mit Hülfe des Konkavgitters zu photographiren, so versuchte ich es mit dem Plangitter (59) sowohl, als auch indem ich durch eine Linse die lineare Ausdehnung des vom Konkavgitter entworfenen Spektrums verkleinerte — beide Male ohne Erfolg.

Es blieb also nur übrig, mit Anwendung von ganz geringer Auflösung einen Versuch zu machen. Hierzu stellte

(55) Berichte der deutsch. chem. Ges XII. 1879 p 1430. Meyer, Joddissoziation, desgl. XIII. 1880. p. 494, Meyer. p. 851, Meyer und Crafts. p. 1010, Meyer. p. 1973, Troost. Berichte der deutsch. chem. Ges. XIV. 1881. p. 356. Meyer und Crafts, Joddissoziation.

(56) In einem mit Hertzschen Schwingungen erfüllten Raume zeigten die Jodröhren — mit oder ohne festes Jod. — das Bandenspektrum beständig, freilich zu lichtschwach, als dass man es hätte photographiren können. Da Ebert (Wied. Ann. Bd. 53. 1894. p. 157) „elektrische Schwingungen" von einem Verschwinden der Banden nichts bemerkt, so muss man annehmen, dass auch die von ihm benutzten ungedämpften — er konstatirte das ausdrücklich (vergl. Seite 17. No. 25) — elektrischen Schwingungen das Bandenspektrum beständig gaben.

(57) Vergl. Seite 17. No. 25. Trowbr. u. Richards erklären das Verschwinden des Bandenspektrums — des Bandenspektrums, wenn ich recht verstehe — dadurch, dass die Hitze der Entladung den Dampfdruck im Rohr vermehre und dadurch die Entladung beeinflusse; dass der veränderte Charakter der Entladung dann der Grund der Veränderung des Spektrums sei. Ich kann diese Erklärung aus den oben angeführten Gründen nicht für ausreichend halten.

(58) Vergl. Seite 18.

(59) Vergl. Seite 17.

ich mir einen kleinen Spektrograph zusammen aus einem Hoffmannschen Spektroskop à vision directe, von welchem das Fernrohr abgenommen wurde, sowie aus einer mit einem Zeissschen Objektiv versehenen Kamera, deren Benutzung zu diesem Zwecke mir Herr Prof. Kayser freundlichst gestattete.

Mit diesem Apparat gelang es, das ganze Spektrum zu photographiren bei einer Expositionszeit von 8 bis 9 Stunden; hiervon ist jedoch nur die Hälfte etwa wirkliche Belichtungszeit, selbst abgesehen von dem intermittirenden Charakter der Entladung in der Röhre, denn um das Verschwinden der Banden im Rot zu verhüten, wurde während jeder 2ten Minute der Strom unterbrochen. Trotzdem dieser Apparat gegen Erschütterungen bedeutend weniger empfindlich war, als die drei anderen, glückte es doch nur einigemale, einigermassen nicht ganz unscharfe Bilder zu erhalten. Diese entsprechen völlig der oben gegebenen Beschreibung des Bandenspektrums, sind aber leider sehr klein, so dass die Länge des ganzen Spektrums von 5700 etwa bis 3000 nur gegen 2.8 cm beträgt. Versuche mit Anwendung von zwei Linsen ein grösseres Bild zu bekommen, scheiterten an der dadurch bedingten Lichtschwächung ([60]). So musste ich mich darauf beschränken, ohne auszumessen, die Photographien des Emissionsspektrums direkt mit denen des Absorptionsspektrums zu vergleichen. Letztere waren natürlich mit dem gleichen Apparat gemacht. Dieser Vergleich ist jedoch nicht so unmittelbar entscheidend, wie man wohl erwarten sollte. Denn einerseits sind den Banden eine Anzahl Linien des Linienspektums übergelagert, andererseits lässt sich bei geringer Dispersion, zumal wenn die Photographie etwas unscharf ist, nicht ohne weiters erkennen, nach welcher Seite die Banden abfallen ([61]). Bei genauer Betrachtung überzeugt

([60]) Nachträgliches Vergrössern der Photographien hat keinen Zweck. Sie sind dazu nicht scharf genug. Das liegt indes nur an den ewigen Erschütterungen. Das Bild auf der Mattscheibe liess alle Einzelheiten aufs deutlichste erkennen.

([61]) Dieser Uebelstand macht sich auch beim Absorptionsspektrum geltend und lasst sich gut an älteren Abbildungen z. B. bei Mitscherlich. (Seite 17. Nr. 29.) beobachten.

man sich jedoch, dass sich die Kanten der Banden bei 5500 z. B. 5482, 5507, 5533 (62) völlig einander entsprechen, und dass auch alle übrigen Banden zusammenfallen, wenn man sie durch Aufeinanderlegen zweier Negative zur Deckung bringt. Auch finden sich hin und wieder Banden, an denen man deutlich die Kante erkennt und so feststellen kann, dass sie nach der entgegengesetzten Seite abfallen, wie die Banden des Absorptionsspektrums.

Obwohl nun die Okularbeobachtungen mit diesem letzten Resultat völlig übereinstimmten, überzeugte ich mich noch durch besondere Versuche, dass bei der Bildung des Spektrums keine Absorption mitwirkt.

Es wurde das Bild der Kapillare einer Röhre der skizzirten Form auf den Spalt projicirt. Die Einschaltung der absorbirenden Gasschicht a — b war ohne Einfluss auf das Spektrum; es änderte sich nicht, wenn man die Röhre um 180° drehte. Der Teil a b (Figur 4) leuchtete nur sehr schwach.

Ferner wurde durch die Röhre hindurch das Bild eines Zirkonlichtes auf den Spalt projirirt. Es war keine Absorption zu bemerken, auch nicht wenn das Licht des Zirkonplättchens immer mehr abgeschwächt wurde. Dieser Versuch wurde gemacht, sowohl während Entladungen durch das Rohr gingen, als auch nach Unterbrechung derselben, während die Röhre und ihr Inhalt noch schwach fluoreszirten (63). Es zeigt sich also, dass die Röhre leuchtet, ohne dass ihr Inhalt das ausgesandte Licht in bemerkbarer Weise absorbirt. Das Leuchten erfolgt also nicht unter den Bedingungen des Kirchhoffschen Gesetzes. (64) Man könnte vielleicht noch einwenden, dass der Einfluss der Absorption und der durch die Entla-

(62) Die Banden mit besonders engem Interwall bei 5500 sind die stärksten; nach beiden Seiten nimmt die Intensität ab.

(63) Das Fluoreszenzlicht war so schwach, dass im Spektralapparat nichts davon zu sehen war.

(64) Hittorf hat Wied. Ann. 19. 1883 p. 75. für Flammen und Gase in Röhren zuerst diesen Satz ausgesprochen, in dem er sich auf das mangelnde Absorptionsvermögen berief. E. Wiedemann, der das Resultat zuerst bewies (Wied. Ann. 6 (1879), gelangte auf anderm Wege dazu.

dungen hervorgerufenen Emission bei dem vorliegenden Versuche möglicherweise sich gerade aufhoben. Das kann indes nicht der Fall sein; denn bei geringster Lichtstärke des Zirkonlichtes sah man die Banden hell auf hellem Grunde; es war ferner gleichgültig, ob man das Zirkonlicht, eine Gasflamme oder das Bogenlicht als kontinuirliche Lichtquelle benutzte, und endlich zeigt es aufs deutlichste der folgende Versuch.

Schaltet man zwischen Rohr und Spalt eine luftleer gepumpte, mit etwas Jod beschickte Kugel ein und projirirt durch sie hindurch das Bild der Kapillare auf den Spalt, so bleibt der blaue Teil des Bandenspektrums unbeeinflusst, bis zu ziemlich hohen Dichten des absorbirenden Gases; durch geeignete Regulirung der Dichte des Joddampfes in der Kugel kann man nun aber gewisse Bezirke der Banden im Grün und Gelb zum verschwinden bringen. Die Absorption beginnt im Grün, dort verschwinden die Banden zuerst. Steigert man die Dichte, so rückt die Absorption nach dem Rot hin vor, gleichzeitig verschwinden dort die Banden, und es bleiben nur die stärksten im Gelb und Orange sichtbar; endlich verschwinden auch diese.

Macht man den Versuch, indem man gleichzeitig durch das Rohr und die Kugel hindurch das Bild eines Zirkonlichtes auf den Spalt projicirt, und schwächt man das Licht des Zirkonplättchens passend ab, so sieht man zuerst helle Banden auf hellem Grunde; diese verblassen mit steigender Dichte nach dem Rot hin, der Grund wird gleichmässig, und im Beginn des Grün kehren sich die Banden um; allmählich rückt die ganze Erscheinung nach dem Rot hin. Freilich lässt sie sich nicht weit verschieben; denn während im Gelb und Orange noch der Grund gleichmässig ist, oder die Banden noch hell auf hellem Hintergrund zu sehen sind, beginnen sie schon im Rot sich umzukehren resp. im zweiten Falle zu verschwinden.

Der Versuch dürfte sich aus dem Umstand erklären, dass die Absorption des Joddampfes im Grün beginnend, sich mit steigender Dichte immer weiter ins Rot erstreckt, in dem

sie gleichzeitig an Intensität zunimmt. So ist jedesmal nur für einen kleinen Bereich die Absorption derartig, dass sie sich gerade mit der Emission kompensiren kann, nach dem Rot hin ist sie zu klein, nach dem Blau hin zu gross.

Aus den beschriebenen Beobachtungen mit Zirkonlicht, Geisslerrohr und Absorptionskugel muss man nun schliessen:

Erstens: dass sich die Banden des Absorptions und des Emissionsspektrums entsprechen: denn sie lassen sich umkehren.

Zweitens: dass die Intensitätsverteilung im Emissionsspektrum eine andere ist als diejenige der Absorption im Absorptionsspektrum bei allen Dichten bis zur völligen Vernichtung alles Lichtes im sichtbaren Teil des Spektrums und bis zur Temperatur von 360° ([65]); denn es liess sich keine Dichte des Joddampfes und keine Temperatur bis 360° finden, bei welcher man das ganze Spektrum im Grün Gelb und Rot hätte gleichmässig hell erhalten können.

Da die Photographien eine Bestimmung der Wellenlängen im weniger brechbaren Teil des Spektrums nicht gestatteten, so versuchte ich mit dem Plangitter die Wellenlängen der Bandenkanten ocularitер festzustellen. Zuerst wurden die gleichzeitig vorhandenen Linien gemessen. Ihre Wellenlängen stimmten bis auf 0.1 bis 0.2 A. E. mit den Werten überein, die durch Ausmessen von Photographien des Linienspektrum erhalten waren. Deshalb sowie aus den Seite 15 Nr. 45 angeführten Gründen, wurde Identität beider Arten von Linien angenommen und die mit Hülfe des Konkavgitters erhaltenen Wellenlängen zur Berechnung des Bandenspektrums benutzt. Linien, die dem Linienspektrum nicht angehörten, habe ich nicht gefunden.

Das Ausmessen der Banden hat jedoch wegen der Lichtschwäche des Spektrums — auch in erster ([66]) Ordnung — und der Unbeständigkeit der Röhren einige Schwierigkeit, so dass die Wellenlängen nur angenähert sind bis auf ±1 A. E.

([65]) Die Kugel wurde in einem Luftbad erhitzt.
([66]) Vergl. Seite 17.

Zuweilen ist die Kante einer Bande schlecht zu sehen, namentlich wenn die Bande aufgelöst ist. Alle solche Banden sind von der folgenden Messung ausgeschlossen worden.

Die Wellenlängen der diffusen Maxima im kontinuirlichen Teile seien vorausgeschickt

| | | |
|---|---|---|
| 1) | Hauptmaximum (ungefähr) | 3300 |
| 2) | „ | 4270 |
| 3) | „ | 4520 |
| 4) | „ | 4760 |

| Emission. | | Absorption (nach Hasselberg [67]). | |
|---|---|---|---|
| Sichtbar sind Banden von etwa 5200 ab. | | | Erste Bande bei 5093 (Thalen) |
| Kante | 5505 | 5506.8 | Kante |
| Linienartiges Maximum | 5522 | $55^{21.8}_{22.3}$ | Dunkler Absorptionsstreif + Linien |
| Kante | 5533 | 5532 9 | Kante |
| Linienartiges Maximum | 5547 | $55^{46.07}_{47.9}$ | Dunkler Absorptionsstreif + Linien |
| Kante | 5559 | 5559.6 | Kante |
| Linienartiges Maximum | 5572 | 5572.5 | Dunkler Streif (vergl. Abb. bei Hasselberg) |
| Die starken Linien | | | |
| 5598.73 | | 5599.1 | Kante |
| 5613 15 | | 5626.5 | Kante |
| 5625.86 | | | |
| verhindern die Messung der nächsten Kanten. | | | |
| Kante | 5655 | 5654.7 | Kante |
| Von hier ab hindern wieder Linien, besonders | | | |
| 5691.00 | | 5684.5 | Kante |
| 5710.72 | | 5714.9 | Kante |
| 5738.70 | | 5745.9 | Kante |
| 5775 11 | | 5778.3 | Kante |
| Es beginnt bei 5810 etwa teilweise Auflösung; von 5655 bis 5881 sind 7 Banden zu zählen | | 5811.7 | Kante |
| | | 5845.7 | Kante |
| Linienartiges Maximum | 5817 | $58^{17}_{18}$ | Dunkler Streif (vergl. Abb bei Hasselberg). |
| Starke Linie aus der aufgelösten [68]) letzten Bande | 5850 | $5850.2^{49.9}_{50.5}$ | Gruppe der stärksten Linien (vergl. Abb. für Hasselberg) |
| Kante | 5882 | 5881.2 | Kante |
| Kante | 5918 | 5917.8 | Kante |

| Emission | | Absorption (naoh Hasselberg (67)). | |
|---|---|---|---|
| Die nächste Kante wird durch eine Linie 5951 unmessbar. | | 5955.0 | Kante |
| Kante | 5992 | 5992 3 | Kante |
| Kante | 6031 | 603 ).99 | Kante |
| Kante | 6112 | 6111.3 | Kante |
| Kante | 6150 | 6149.1 | Kante |
| Kante | 6191 | 6191.0 | Kante |
| Die Banden lassen sich bis 6450 etwa verfolgen. | | | |

Auch aus diesen Zahlen geht die Uebereinstimmung des Emissions- und des Absorptionsspektrums hervor, was den weniger brechbaren Teil des ersteren anlangt.

Dass bei der Bildung des Emissionsspektrums keine Verbindung des Jods in Betracht kommt, z. B. eine Verbindung mit Hg-dampf, geht daraus hervor, dass sich Röhren ohne Elektroden, die nach Salets Methode hergestellt sind (Vertreiben der Luft durch Joddampf) gerade so verhalten wie gewöhnliche.

## Zusammenfassung.

Das Resultat des vorstehenden Abschnittes lässt sich kurz in die folgenden Sätze zusammenfassen:

Das Bandenspektrum, wie man es in Jodröhren unter gewissen Bedingungen erhält, gehört dem Jod selbst an.

Es ist — ohne Berufung auf optische Theorien — wahrscheinlich, dass es sich infolge einer Dissoziation des Joddampfes in der Röhre ändert; letzteres geschieht um so langsamer, je mehr sich die benutzte Entladungsform ungedämpften elektrischen Schwingungen nähert.

Der weniger brechbare Teil des Spektrums entspricht dem Absorptionsspektrum von Joddampf einer bestimmten

(67) Mémoires de l'académie impériale de St. Pétersbourg, VII. série, Tome XXXVI. N. 17. B. Hasselberg, Absorptionsspektrum des Jods, Petersburg 1889.

(68) Nur unter den günstigsten Umständen wurde die erwähnte Auflösung gesehen.

Dichte und Temperatur unter 360° qualitativ, jenoch nicht quantitativ.

Der brechbare Teil verhält sich anders; er bleibt, wenn die Banden verschwinden, ist kontinuirlich mit gewissen diffusen Maximis und entspricht in keiner Weise dem Absorptionsspektrum von Joddampf unter 360°. (69)

Die Emission im Falle des Bandenspektrums ist „Elektrolumineszenz" und folgt dem Kirchhoffschen Gesetze nicht.

### c) Das Linienemissionsspektrum.

In sehr engen Röhren erhält man ohne Kondensator, in weiteren mit Kondensator das Linienspektrum. Es ist bei Gelegenheit des Bandenspektrums beschrieben worden, wie dieses vom Linienspektrum bei gesteigerter Entladung allmählich verdrängt wird. Zuerst sind nur die Linien bis zum Beginn des Blau mässig stark und ganz scharf vorhanden. Sie verbreitern sich, wenn man durch Steigerung der Dichte und der Stromstärke das Spektrum ausdehnt. Die Intensität der anfänglich vorhandenen Linien überwiegt aber stets bei weitem die der Linien in den Grenzbezirken. Die Röhre zeigt für gewöhnlich eine intensiv grüne Farbe, welche davon herrührt, dass eben die Linien im Grün die stärksten sind vor allem

5161.36 und 5464.60

Bei gesteigerter Dichte ist die Funkenbahn von einer rötlichen

(69) Zieht man hierzu noch in Betracht, dass — nach eine Angabe von Lockyer, welche ich bestätigen kann — der Joddampf bei einer Temperatur, wo seine Dissoziation merklich wird, Licht absorbirt in dem Teil des Spektrums, wo er bei niederen Temperaturen Licht durchlässt, so liegt die Versuchung nahe, dem dissoziierten Joddampf jenen blauen Teil des Bandenemissionsspektrums zuzuschreiben — eine Versuchung, die auch in anderer Hinsicht manches verlockende hat. Wer freilich solche Vermutungen vertreten wollte, müsste zeigen, dass man auch in Geisslerröhren jenen roten Teil isolirt erhalten kann. Mir ist das nicht gelungen. Die Schwierigkeit, die darin liegt, dass man dem einatomigen Dampfe nun wieder zwei Spektra zuschreiben müsste, scheint mir deshalb nicht ausschlaggebend, weil thatsächlich für einige einatomige Gase mehrere Spektra bekannt sind.

Hülle umgeben, welche das Bandenemissionsspektrum zeigt aber ohne den blauen Teil und verwaschen. Steigert man die Dichte noch mehr oder lässt man — es giebt das den grössten Glanz — Jod durch die Kapillare hindurch destilliren, so erhält man ein ausserordentlich helles, weissliches Licht, welches bleibt, bis die Entladung nicht mehr durchgeht. Im Grün, wo immer noch die Hauptintensität des Spektrums bleibt, hellt sich dann der Grund ganz wenig auf.

Kam es darauf an, die auflösende Kraft des Gitters möglichst auszunutzen, den Eisenfunken gleichzeitig aufzunehmen und vor Verschiebungen der Linien oder Linienmitten beider Spektra gegeneinander sicher zu sein, so wurde mit Hülfe einer Quarzlinse ein Bild der Kapillare auf dem Spalt entworfen. ([70]) Der Eisenfunken füllte, wenn die Elektroden senkrecht zum Spalt standen, das ganze Gesichtsfeld des Gitters mit allen Teilen der Funkenbahn gleichmässig an und wurde daher unmittelbar vorgesetzt. Sollte die möglichste Lichtstärke erzielt werden, so wurde ohne Linse photographirt. Da bei Benutung der oben beschriebenen

---

([70]) Auch wenn der Strahlenkegel der Linse das ganze Gitter füllt, braucht dieses doch noch nicht gleichmässig beleuchtet zu sein; man ist also vor Verschiebungen der Linienmitten noch nicht gesichert. (Figur 5). K sei die Kapillare, d ihr Durchmesser, l ihre Länge. Die Linse C projicire das Bild der Kapillare auf den Spalt S. Die durch Spaltmitte, Gittermitte und Mitte der Kamera gelegte Ebene sei die Ebene der Zeichnung (Figur 5). Die Axe von K sei die x-Axe Sie gehe durch den optischen Mittelpunkt von C und den Spalt und halbire den Oeffnungswinkel $\alpha$ des Gitters (Sie ist also nicht parallel dem Gitterschenkel des rechten Winkels der Aufstellung.) $\alpha$ sei für eine bestimmte Stellung des Querbalkens genommen (Anm.). Der o Punkt sei der optische Mittelpunkt von C. $x_1$ sei der Abstand des auf C zu gelegenen Endes von K vom o Punkt, $x_1 + l = x_2$ der des anderen Endes; $x_3$ der Abstand C—S; f sei die Brennweite von C; a ihr linearer Durchmesser. Die erste Bedingung für den Gebrauch von C soll erfüllt sein, so dass

$$\frac{a}{2f} \geqslant \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}$$

Ist $x_1$ sehr gross, so wird $x_3 = f$ und alles Licht der Kapillare in einem Punkt vereinigt; das Gitter ist ganz ausgenutzt und die Anwendung der Linse einwandfrei. Allein in der Praxis wird man $x_1$ schlecht gross

Form [71]) von Röhren gegen $^2/_3$ der Kapillare das Gitter voll beleuchten, so habe ich auch bei Doppelphotographien, die ohne Linse hergestellt waren, niemals Verschiebungen bemerkt. Die Expositionszeit betrug nicht unter $^3/_4$ Stunden im Grün und Blau, im Ultraviolett und Gelb die doppelte Zeit und mehr. Die Photographien zur Berechnung der Linien im Grün wurden mit Röhren geringer Dichte hergestellt. Es zeigte sich jedoch auch hier die bekannte Erscheinung, dass die Linien im weniger brechbaren Teile niemals so scharf sind, wie die im brechbaren. [72]) Es wurden zunächst möglichst viele Linien über das ganze Spektrum hin gemessen an Photographien die das Jod und das Eisenspektrum gleichzeitig enthielten. Diese Linien wurden benutzt als Normalen bei der

---

genug wählen können und überdies wird das Bild auf dem Spalt punktförmig, das Spektrum trotz des Astigmatismus des Gitters gar zu schmal. Verkleinert man nun aber $x_1$ — und in diesem Falle muss $\frac{a}{2f} > \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}$ sein — so wird das Bild der Kapillare ein abgestumpfter Kegel oder ein Doppelkegel. Dadurch kann es kommen, dass nicht alle Teile des Gitters gleichmässig beleuchtet sind.

Angenommen z B. (Figur 6) p q r t sei die durch eie Linse C vermittelte Abbildung von K. Der Spalt befinde sich in s. Der Winkel C s o sei etwa gerade gleich $\frac{\alpha}{2}$. Jeder Querschnitt von p q r t senkrecht zur x-Axe wird das Bild eines Querschnittes der Röhre K sein. Die ausserhalb des Spaltes fallenden Bilder wirken als selbstleuchtende Objekte und die zwischen u und t r liegenden erscheinen vom Spalte aus unter kleinerem Gesichtswinkel, als α. Ihr Licht beleuchtet also nur Teile des Gitters Von den innerhalb des Spaltes fallenden Bildern kommen überhaupt nur die Strahlen in der x Axe selbst zur Verwendung. Es fragt sich also, wie man die Dimensionen der Linse — die des Rohres werden im allgemeinen gegeben sein — und wie man die Aufstellung wählen muss, um den obigen Übelstand zu vermeiden. Es ist ohne weiteres klar, dass man K mit keinem Teile in den Raum zwischen Brennpunkt und Linse bringen darf; ebenso, dass $x_3$ (Figur 5) so gross sein muss, dass das ganze Bild ausserhalb des Spaltes liegt. Sind $x_1'$ und $x_2'$ die Abscissen der Bilder der Querschnitte von K in $x_1$ und $x_2$, so wird man ferner $x_3 = x_2'$ wählen, denn der gegebene Bildraum wird um so eher das ganze Gesichtsfeld des Gitters füllen, je näher er dem Spalte liegt.

Ausmessung von Platten mit Jod allein. Namentlich die Wellenlängen der schwächsten Jodlinien sind aus solchen Photographien ermittelt, da es schwieriger war, völlig ausexponirte Bilder von Jod und Eisenspektrum gleichzeitig zu erhalten, als solche vom Jodspektrum allein. In der folgenden Tabelle sind Linien, deren Wellenlänge unter Mitbenutzung solcher Messungen ermittelt wurde, besonders gekennzeichnet.

Während im sichtbaren Teil alle Photographien übereinstimmen, zeigen sich in Violett und Ultraviolett bedeutende Unterschiede. Man erhält zwei Arten von Spektren, das eine ist linienreicher und enthält sehr viele Linien des zweiten bei sehr geringen Intensitäten. Dem zweiten Spektrum fehlen viele gerade der stärksten Linien des ersten völlig. Der Unterschied geht wohl am besten aus der Tabelle hervor.

---

Es seien nun die Dimensionen der Linse und die Aufstellung richtig gewählt; ferner sei $tr = d_2^1$, dann ist (Figur 7)

$$\frac{a}{2x_1^1} = \frac{d_2^1}{2(x_1^1 - x_2^1)} = \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} \quad \text{also}$$

$$x_1^1 = \frac{a}{2\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}}$$

$$x^1 = \frac{f\,x_1^1}{x_1^1 - f} = \frac{a\,f}{a - f\,2\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}}$$

Für eine gegebene Linse ist dadurch die Aufstellung bestimmt. Es fragt sich nur noch, wie a und f beschaffen sein müssen, damit

$$\frac{d_2^1}{2(x_1^1 - x_2^1)} = \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} \quad \text{wird. Es ist nun}$$

$$d_2^1 = a\left(1 - \frac{x_2^1}{x_1^1}\right) = a\,\frac{\frac{f}{x_1} - \frac{f}{x_1 + l}}{1 - \frac{f}{x_1 + l}} \quad \text{und zugleich}$$

$$d_2^1 = d\,\frac{x_2^1}{x_2} = \frac{\frac{f}{x_1 + l}}{1 - \frac{f}{x_1 + l}} \quad \text{also}$$

$\frac{a}{x_1} = \frac{a + d}{x_1 + l}$. Setzt man den gefundenen Wert für $x_1$ ein, so giebt das

$\frac{a}{2f} = \frac{d}{2l} + \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}$ oder wenn $W_e$ die halbe Winkelöffnung der Linse $W_K$

Es ist mir nicht gelungen, festzustellen, was der Grund dieser Verschiedenheit ist; ob man das zweite Spektrum als ein neues Spektrum des Jod anzusehen hat, oder ob Verunreinigungen die Verschiedenheit bedingen. Ich möchte fast das letztere annehmen. Denn wenn ich auch Röhren erhielt, die je nach den Umständen das eine oder andere Spektrum zeigten, so war das doch bei der Mehrzahl der Röhren nicht der Fall; sie zeigten entweder das eine oder das andere, ohne dass man eine Regel hätte sehen können, ausser etwa der, dass die erste Art des Spektrums besonders häufig kam in Röhren, die nach der Ebert-Goldsteinschen Methode hergestellt waren und viele Glassplitter enthielten; indes war

---

die halbe Winkelöffnung der Kapillare und $W_G$ diejenige des Gitters ist $\operatorname{tg} W_c = \operatorname{tg} W_K + \operatorname{tg} W_G$. Der aus dieser Gleichung erhaltene Wert für $\frac{a}{2f}$ stellt das Minimum der erlaubten Winkelöffnung von C dar: wählt man ihn, so wird $x_1 = \frac{a l_1}{d} x_1^1 = \frac{a}{2 \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}}$ Man sieht also, dass für kleine $W_K$ und grosses a, $x_1$ unbequem gross wird, es also zweckmässig ist, a um so kleiner zu wählen, je länger die Kapillare und je kleiner ihr Durchmesser ist. Ist bei einer gegebenen Linse $\frac{a}{2f}$ grösser als der durch obige Gleichung geforderte Wert, so bestimmt man aus $\operatorname{tg} W_c = \operatorname{tg} W_K + \operatorname{tg} W_G$ einen hypothetischen Wert $\alpha_1$, für welchen nun alle obigen Formeln Anwendung finden; da $\alpha_1 > \alpha$ so ist für den wirklichen Wert $\alpha$ um so mehr Ausfüllung des ganzen Gesichtsfeldes erreicht. Auf die Intensität des Spektrums ist ja der Wert von $\frac{a}{2f}$ (im Falle von Objekten mit messbarer Winkelgrösse) ohne Einfluss, sofern $\frac{a}{2f} \geq \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}$.

(Anmerkung.) Ist b die halbe Gitterbreite, r der Krümmungsradius, w der Winkel zwischen Querbalken und Gitterschenkel des rechten Winkels, e die Gitterkonstante, m die Ordnungszahl und l die Wellenlänge, so ändert sich, wie man leicht sieht, $\operatorname{tg} \alpha$ nach der Gleichung

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{2\, b\, r \cos^2 w}{r^2 \cos^2 w - b^2} = \frac{2\, b\, r\, (e^2 - m^2 l^2)}{r^2 (e^2 - m^2 l^2) - e^2 b^2}$$

auch das nicht immer der Fall. Man könnte daher vielleicht an eine Mitwirkung des Glases denken. Durch Vergleich der Wellenlängen eine etwaige Verunreinigung zu ermitteln war auch nicht möglich, zumal da für die anderen Haloide sowie die meisten Metalloide Messungen von genügender Genauigkeit entweder garnicht vorhanden sind, oder doch nicht ins Ultraviolett reichen. Aus diesem Grunde ist auch nicht zu entscheiden, inwieweit die Linien dem Jod selbst angehören. Stellte sich beim zweiten Spektrum bei einer genügenden Anzahl von Messungen Uebereinstimmung der Wellenlänge einer Linie des zweiten mit einer Linie des ersten Spektrums heraus, so wurde die hier ermittelte Wellenlänge genommen, wenn auch der direkte Vergleich keinen Zweifel an der Identität aufkommen liess. Die Intensitäten sind gezählt von 1—6 und an Photographien abgeschätzt. Ich überzeugte mich durch Okularbeobachtungen, dass die so geschätzten Intensitäten namentlich im Grün sehr abweichen von den vom Auge empfundenen. Eine grosse Anzahl Linien, die nur an einer Photographie gemessen wurden, sind nicht mit aufgeführt. Zur Berechnung wurden die Rowlandschen Messungen des Eisenspektrums benutzt; dazu eine noch nicht publizirte Messung desselben Spektrums von Herrn Prof. Kayser, für deren Ueberlassung ich ihm zu grossem Dank verpflichtet bin. In der ersten Kolonne steht die Wellenlänge, in der zweiten die Schwingungszahl, in der dritten die Anzahl der Beobachtungen, in der vierten die Intensität, in der fünften der mittlere Fehler, in der sechsten endlich etwaige frühere Messungen; N bedeutet dass die Linie nur mit Benutzung von Eisennormalen berechnet ist; * bedeutet, dass die Wellen-

---

([71]) Vergl. Fig. 1.

([72]) Die Erscheinung erklärt sich durch das Dopplersche Prinzip (vergl. Kayser in Winkelmann, Handbuch der Physik, II. p. 424.) Möglicherweise wirkt auch der Umstand mit, dass der Bruchteil konstant ist, um welchen 2 Linien noch verschieden sein dürfen, wenn sie noch getrennt werden sollen, dass $\frac{l}{dl} = mn$, $dl = \frac{l}{mn}$ Da nun das Spektrum normal ist, so müssen sich die Linien mit wachsender Wellenlänge verbreitern.

länge im ersten Spektrum ermittelt ist; die Zahl unter A giebt dann an, auf Grund wievieler Beobachtungen die Gleichsetzung erfolgte.

| I. Linienspektrum. | | | | | | II. Linienspektrum. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | | Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | |
| 3030.53 | 3299.75 | 2 | 6 | 02 | | | | | | | |
| 3033.42 | 3296.61 | 2 | 6 | 02 | | | | | | | |
| 3038.56 | 3291.03 | 6 | 3 | 04 | N | | | | | | |
| 3055.35 | 3272.95 | 6 | 3 | 04 | N | | | | | | |
| 3064.11 | 3263.59 | 5 | 6 | 03 | N | | | | | | |
| 3068.37 | 3259.09 | 5 | 6 | 07 | u | | | | | | |
| 3069.47 | 3257.89 | 4 | 5 | 03 | | | | | | | |
| 3072.55 | 3254.63 | 3 | 6 | 06 | | | | | | | |
| 3073.65 | 3253.46 | 5 | 6 | 06 | | | | | | | |
| 3074.00 | 3253.09 | 5 | 6 | 06 | | | | | | | |
| 3078.00 | 3248.86 | 8 | 4 | 04 | | | | | | | |
| 3078.91 | 3247.90 | 6 | 3 | 04 | N | 3078.91 | * | 5 | 3 | | |
| 3081.81 | 3244.85 | 6 | 3 | 03 | N | | | | | | |
| 3083.00 | 3243.59 | 6 | 3 | 04 | N | | | | | | |
| 3088.35 | 3237.97 | 6 | 6 | 04 | N | | | | | | |
| 3090.11 | 3226.13 | 2 | 6 | 10 | | | | | | | |
| 3091.68 | 3234.49 | 5 | 3 | 03 | N | | | | | | |
| 3102.69 | 3223.01 | 4 | 6 | 04 | | 3102.69 | * | 3 | 6 | | |
| 3103.84 | 3221.82 | 7 | 6 | 04 | | | | | | | |
| 3106.73 | 3218.82 | 2 | 6 | 05 | | | | | | | |
| 3113.27 | 3212.06 | 6 | 6 | 04 | | | | | | | |
| 3116.69 | 3208.53 | 5 | 5 | 03 | | | | | | | |
| 3117.85 | 3207.34 | 4 | 6 | 03 | | | | | | | |
| 3130.58 | 3194.30 | 3 | 6 | 08 | | | | | | | |
| 3136.71 | 3188.05 | 4 | 5 | 04 | | 3136.71 | * | 3 | 6 | | |
| 3139.91 | 3184.80 | 6 | 4 | 04 | | | | | | | |
| 3149.83 | 3174.77 | 6 | 4 | 03 | | 3149.83 | * | 3 | 6 | | |
| 3152.30 | 3172.29 | 2 | 6 | 05 | | | | | | | |
| 3154.16 | 3170.42 | 9 | 4 | 06 | | 3154.48 | 3170.09 | 4 | 6 | 03 | |
| 3157.34 | 3167.22 | 7 | 5 | 04 | | | | | | | |
| 3158.82 | 3165.74 | 2 | 6 | 02 | | | | | | | |
| 3161.07 | 3160.14 | 6 | 6 | 07 | u | 3161.07 | * | 3 | 6 | | |
| | | | | | | 3169.83 | 3154.74 | 3 | 6 | 04 | |
| 3173.36 | 3151.23 | 3 | 6 | 05 | | | | | | | |
| 3175.29 | 3149.32 | 5 | 4 | 04 | | 3175.29 | * | 4 | 4 | | |
| 3181.81 | 3142.87 | 6 | 4 | 04 | | | | | | | |
| 3186.28 | 3138.46 | 2 | 6 | 05 | | | | | | | |

| I. Linienspektrum. | | | | | | II. Linienspektrum. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | | Welll. | Schwz | A | J | m. F. | |
| 3189.85 | 3134.94 | 2 | 6 | 10 | | | | | | | |
| 3194.11 | 3130.76 | 6 | 2 | 03 | | 3194.11 | * | 3 | 6 | | |
| 3195.23 | 3129.67 | 3 | 6 | 20 | unsicher, unscharf | 3199.96 | 3125.04 | 3 | 6 | 05 | |
| 3200.56 | 3124.45 | 4 | 6 | 10 | (u) unsicher | | | | | | |
| | | | | | | 3209.71 | 3115.55 | 4 | 5 | 04 | |
| | | | | | | 3210.63 | 3114.65 | 2 | 6 | 06 | |
| 3213.76 | 3111.62 | 6 | 6 | 02 | | | | | | | |
| | | | | | | 3221.73 | 3103.92 | 2 | 6 | 05 | |
| 3225.06 | 3100.72 | 7 | 5 | 04 | | | | | | | |
| 3230.06 | 3095.92 | 7 | 3 | 04 | | 3230.06 | * | 3 | 6 | | |
| 3230.59 | 3095.41 | 7 | 3 | 04 | | | | | | | |
| 3235.78 | 3090.44 | 6 | 5 | 05 | | | | | | | |
| 3239.36 | 3087.03 | 2 | 6 | 04 | | 3238.86 | 3087.51 | 2 | 6 | 04 | |
| 3244.41 | 3082.22 | 5 | 6 | 06 | | 3244.41 | * | 3 | 6 | | |
| 3253.95 | 3073.19 | 6 | 5 | 04 | | | | | | | |
| 3256.55 | 3070.73 | 7 | 4 | 02 | | 3256.58 | 3070.71 | 4 | 3 | 02 | |
| | | | | | | 3260.82 | 3066.71 | 2 | 6 | 03 | |
| 3266.91 | 3061.00 | 5 | 6 | 04 | | | | | | | |
| 3273.43 | 3054.90 | 4 | 6 | 07 | | | | | | | |
| 3273.77 | 3054.58 | 5 | 5 | 02 | | | | | | | |
| 3275.11 | 3053.33 | 6 | 1 | 04 | N | 3275.11 | * | 4 | 6 | | |
| | | | | | | 3276.60 | 3051.94 | 3 | 6 | 06 | |
| 3288.44 | 3040.96 | 7 | 1 | 04 | N | 3288.44 | * | 5 | 6 | | |
| | | | | | | 3289.01 | 3040.43 | 5 | 4 | 01 | |
| 3290.79 | 3038.78 | 3 | 6 | 01 | | | | | | | |
| 3295.88 | 3034.09 | 3 | 6 | 09 | unsicher | | | | | | |
| 3300.63 | 3029.72 | 6 | F | 04 | F auffällig, N schwank. | | | | | | |
| | | | | | | 3302.55 | 3027.96 | 6 | 5 | 02 | |
| 3303.17 | 3027.32 | 7 | 1 | 01 | N | 3303.17 | * | 4 | 6 | | |
| | | | | | | 3318.24 | 3013.65 | 3 | 6 | 05 | |
| 3321.74 | 3010.47 | 7 | 6 | 05 | | | | | | | |
| 3323.65 | 3008.74 | 9 | 6 | 05 | doppelt ? | | | | | | |
| | | | | | | 3326.58 | 3006.09 | 3 | 6 | 01 | |
| 3342.63 | 2991.66 | 7 | 2 | 05 | N | 3341.40 | 2992.76 | 2 | 5 | 03 | |
| Bande, dunkler Hintergrund | | | | | | Bande; dunkler Hintergrund, stärker als unter I | | | | | |
| 3350.26 | 2984.84 | 7 | 2 | 01 | N | | | | | | |
| | | | | | | 3354.71 | 2980.88 | 2 | 5 | 03 | |
| | | | | | | 3355.79 | 2979.92 | 2 | 5 | 04 | |
| | | | | | | 3360.17 | 2976.04 | 3 | 6 | 01 | |
| 3374.82 | 2963.12 | 5 | 6 | 04 | | 3374.82 | * | 5 | 4 | | |

| I. Linienspektrum. | | | | | | II. Linienspektrum. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | | Welll. | Schwz. | A | J | m. F. |
| 3377.78 | 2960.52 | 3 | 6 | 10 | unsicher | | | | | |
| | | | | | | 3381.22 | 2957.42 | 4 | 5 | 03 |
| 3382.02 | 2956.66 | 6 | 5 | 03 | | | | | | |
| 3384.08 | 2955.01 | 2 | 6 | 01 | | 3384.08 | * | 2 | 6 | |
| | | | | | | 3401.61 | 2939.78 | 4 | 5 | 03 |
| 3414.03 | 2929.08 | 7 | 3 | 03 | N | 3410.17 | 2932.41 | 3 | 6 | 01 |
| | | | | | | 3416.09 | 2927.32 | 3 | 6 | 04 |
| | | | | | | 3423.12 | 2921.31 | 2 | 6 | 01 |
| 3425.09 | 2919.63 | 6 | 5 | 03 | N | 3425.09 | * | 6 | 2 | |
| | | | | | | 3426.58 | 2918.36 | 4 | 5 | 01 |
| | | | | | | 3428.00 | 2917.15 | 2 | 6 | 06 |
| Hier endigt ungefähr der dunkle Streif. | | | | | | Hier endigt ungefähr der dunkle Streif | | | | |
| | | | | | | 3435.16 | 2911.07 | 4 | 5 | 05 |
| | | | | | | 3447.81 | 2900.39 | 4 | 6 | 06 |
| 3461.16 | 2889.20 | 7 | 2 | 03 | N | | | | | |
| 3474.21 | 2878.35 | 2 | 6 | 03 | | | | | | |
| 3481.97 | 2871.94 | 7 | 2 | 04 | N | | | | | |
| 3484.10 | 2870.18 | 4 | 6 | 04 | | 3484.10 | * | 5 | 5 | |
| 3498.15 | 2858.65 | 8 | 2 | 04 | N | 3498.65 | * | 6 | 5 | |
| | | | | | | 3499.22 | | 2 | 6 | 10 |
| | | | | | | 3511.64 | 2847.67 | 3 | 6 | 04 |
| | | | | | | 3512.34 | 2847.09 | 4 | 5 | 01 |
| 3512.82 | 2846.72 | 7 | 4 | 03 | N | | | | | |
| 3516.17 | 2844.00 | 6 | 5 | 04 | N | | | | | |
| | | | | | | 3516.75 | 2843.53 | 3 | 6 | 01 |
| 3521.90 | 2839.38 | 2 | 6 | 08 | | | | | | |
| | | | | | | 3526.55 | 2835.63 | 4 | 5 | 02 |
| 3527.12 | 2835.17 | 4 | 4 | 05 | | | | | | |
| | | | | | | 3533.66 | 2829.93 | 3 | 6 | 04 |
| 3536.29 | 2827.82 | 4 | 6 | 08 | u | 3536.15 | 2827.93 | 3 | 5 | 05 |
| | | | | | | 3541.84 | 2823.39 | 3 | 6 | 02 |
| 3547.07 | 2819.22 | 7 | 4 | 04 | N | | | | | |
| 3552.51 | 2814.91 | 6 | 4 | 05 | N | 3552.24 | 2815.13 | 3 | 6 | 04 |
| | | | | | | 3558.26 | 2810.36 | 3 | 5 | 02 |
| 3561.32 | 2807.95 | 7 | 2 | 03 | | 3561.47 | 2807.83 | 3 | 6 | 02 |
| | | | | | | 3571.82 | 2799.69 | 3 | 6 | 06 |
| 3573.78 | 2798.16 | 5 | 5 | 04 | | 3573.78 | * | 6 | 4 | |
| 3575.94 | 2796.47 | 3 | 6 | 02 | | 3575.94 | * | 5 | 6 | |
| 3583.46 | 2790.60 | 8 | 2 | 03 | N | 3583.46 | * | 3 | 6 | |

| I. Linienspektrum. | | | | | | II. Linienspektrum. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | | Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | |
| 3600.48 | 2777.40 | 4 | 6 | 04 | } verwaschen | | | | | | |
| 3600.71 | 2777.23 | 2 | 6 | 03 | | | | | | | |
| 3600.88 | 2777.10 | 4 | 6 | 04 | | | | | | | |
| 3603.27 | 2775.26 | 3 | 6 | 08 | u | | | | | | |
| 3607.76 | 2771.80 | 6 | 5 | 04 | N | | | | | | |
| 3614.02 | 2767.00 | 9 | 5 | 02 | N | | | | | | |
| 3616.10 | 2765.41 | 3 | 6 | 05 | | 3616.10 | * | 3 | 3 | | |
| | | | | | | 3627.00 | 2757.10 | 3 | 6 | 03 | |
| | | | | | | 3627.72 | 2756.55 | 3 | 6 | 04 | |
| 3638.01 | 2748.76 | 5 | 5 | 01 | N | | | | | | |
| | | | | | | 3651.05 | 2738.94 | 3 | 6 | 05 | |
| 3657.34 | 2734.23 | 4 | 5 | 03 | | 3657.34 | * | 5 | 3 | | |
| 3661.99 | 2730.77 | 9 | 4 | 02 | | 3661.99 | * | 4 | 2 | | |
| 3678.90 | 2718.20 | 5 | 6 | 10 | u | | | | | | |
| 3686.79 | 2712.39 | 7 | 2 | 02 | N | 3686.79 | * | 3 | 6 | | |
| 3688.48 | 2711.14 | 10 | 2 | 03 | N | 3688.48 | * | 3 | 6 | | |
| | | | | | | 3692.49 | 2708.20 | 3 | 6 | 04 | |
| | | | | | | 3695.92 | 2705.69 | 2 | 6 | 01 | |
| | | | | | | 3696.56 | 2705.22 | 3 | 6 | 03 | |
| 3702.29 | 2701.03 | 8 | 6 | 04 | N | | | | | | |
| | | | | | | 3709.70 | 2695.64 | 3 | 4 | 02 | |
| 3710.16 | 2695.30 | 2 | 6 | 01 | | | | | | | |
| 3711.66 | 2694.21 | 7 | 3 | 02 | N | | | | | | |
| 3716.52 | 2690.69 | 2 | 6 | 05 | | 3716.30 | 2690.85 | 3 | 5 | 04 | |
| 3725.02 | 2684.55 | 9 | 2 | 02 | N | 3725.02 | * | 3 | 6 | | |
| | | | | | | 3727.44 | 2682.81 | 2 | 6 | 0 | |
| | | | | | | 3731.23 | 2680.08 | 3 | 6 | 06 | |
| | | | | | | 3734.54 | 2677.71 | 3 | 5 | 02 | |
| 3742.03 | 2672.35 | 9 | 2 | 02 | N | | | | | | |
| | | | | | | 3742.38 | 2672.10 | 3 | 3 | 02 | |
| 3754.76 | 2663.29 | 9 | 4 | 01 | N | | | | | | |
| | | | | | | 3771.19 | 2651.68 | 3 | 4 | 01 | |
| 3774.04 | 649.68 | 10 | 5 | 04 | verbr. | | | | | | |
| | | | | | | 3779.19 | 2646.07 | 3 | 4 | 01 | |
| 3779.54 | 2645.82 | 4 | 6 | 03 | | 3779 54 | * | 3 | 6 | | |
| 3781.81 | 2644.24 | 6 | 6 | 03 | | 3781.81 | * | 4 | 5 | | |
| | | | | | | 3789.55 | 2638.84 | 2 | 6 | 10 | u |
| | | | | | | 3793.72 | 2635.94 | 3 | 6 | 04 | |
| 3800.07 | 2631.53 | 8 | 4 | 03 | | | | | | | |
| | | | | | | 3801.69 | 2630 41 | 4 | 6 | 05 | u |
| 3803.70 | 2629.02 | 6 | 5 | 03 | N | | | | | | |

| I. Linienspektrum. | | | | | | II. Linienspektrum. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | | Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | |
| 3808.36 | 2625.80 | 7 | 1 | 02 | N | 3808.36 | * | 6 | 4 | | |
| 3821.62 | 2616.69 | 6 | 2 | 02 | N | 3821.62 | * | 5 | 5 | | |
| 3833.82 | 2608.36 | 9 | 5 | 03 | | 3833.97 | 2608.26 | 3 | 4 | 04 | |
| 3838.47 | 2650.20 | 9 | 5 | 03 | | | | | | | |
| 3841.21 | 2603.35 | 5 | 6 | 03 | | 3841.21 | * | 3 | 6 | | |
| 3843.17 | 2602.02 | 5 | 5 | 09 | u | 3843.17 | * | 6 | 4 | | |
| 3851.04 | 2596.70 | 4 | 5 | 06 | | 3851.04 | * | 5 | 4 | | |
| | | | | | | 3872.15 | 2582.54 | 3 | 6 | 08 | u |
| 3875.94 | 2580.02 | 6 | 4 | 02 | N | | | | | | |
| 3877.40 | 2579.05 | 3 | 5 | 02 | | 3877.40 | * | 3 | 4 | | |
| 3893.19 | 2568.59 | 4 | 6 | 03 | | 3893.19 | * | 6 | 3 | | |
| 3897.51 | 2565.74 | 7 | 1 | 04 | | 3897.51 | * | 4 | 4 | | |
| 3901.33 | 2563.23 | 5 | 5 | 03 | | 4901.33 | * | 3 | 5 | | |
| 3905.95 | 2560.20 | 7 | 5 | 04 | | | | | | | |
| 3907.50 | 2559.18 | 5 | 5 | 06 | u | 3907.50 | * | 6 | 4 | | |
| 3912.70 | 2555.78 | 9 | 4 | 02 | | | | | | | |
| 3615.35 | 2554.05 | 4 | 4 | 04 | | 3915.35 | * | 4 | 4 | | |
| 3924.34 | 2548.20 | 3 | 6 | 02 | | | | | | | |
| 3931.25 | 2543.72 | 6 | 1 | 02 | N | 3931.25 | * | 6 | 3 | | |
| | | | | | | 3937.37 | * | 6 | 3 | 02 | |
| 3937.93 | 2539.41 | 4 | 6 | 04 | | | | | | | |
| 3938.29 | 2539.14 | 7 | 4 | 02 | | | | | | | |
| 3940.22 | 2537.93 | 8 | 1 | 03 | N | 3940.22 | * | 6 | 3 | | |
| 3942.52 | 2536.44 | 4 | 6 | 10 | u | 3942.52 | * | 4 | 6 | | u |
| 3950.08 | 2531.59 | 11 | 5 | 03 | | | | | | | |
| 3963.26 | 2523.18 | 5 | 6 | 04 | | 3954.28 | 2528.91 | 2 | 6 | 03 | |
| 3963.60 | 2522.96 | 4 | 6 | 06 | | | | | | | |
| 3965.89 | 2521.50 | 6 | 4 | 03 | | 3965.89 | * | 6 | 3 | | |
| 3972.99 | 2517.00 | 3 | 6 | 04 | | 3972.99 | * | 6 | 5 | | |
| 3984.09 | 2509.98 | 7 | 3 | 02 | N | | | | | | |
| 4014.15 | 2491.19 | 3 | 6 | 06 | | 4014.15 | * | 3 | 6 | | |
| 4017.44 | 2489.15 | 3 | 6 | 07 | u | 4017.44 | * | 4 | 6 | | u |
| 4025.16 | 2484.37 | 7 | 4 | 02 | | | | | | | |
| 4032.14 | 2480.07 | 7 | 4 | 02 | | | | | | | |
| 4036.20 | 2477.60 | 5 | 4 | 03 | | 4036.20 | * | 5 | 2 | | |
| 4044.01 | 2472.79 | 8 | 6 | 03 | | 4044.01 | * | 5 | 6 | | |
| 4049.96 | 2469.16 | 4 | 4 | 03 | | | | | | | |
| 4056.32 | 2465.29 | 5 | 5 | 01 | | | | | | | |
| 4070.87 | 2458.75 | 9 | 3 | 03 | N | | | | | | |
| 4093.60 | 2442.84 | 5 | 5 | 05 | | | | | | | |

| I. Linienspektrum. | | | | | | II. Linienspektrum. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | | Welll. | Schwz. | A | J | m. F. | |
| 4103.07 | 2437.28 | 3 | 5 | 07 | u | 4103.22 | 2437.11 | 3 | 6 | 06 | u |
| 4108.39 | 2434.04 | 6 | 5 | 02 | N | | | | | | |
| 4116.80 | 2429.06 | 4 | 6 | 04 | | | | | | | |
| 4120.15 | 2427.10 | 3 | 6 | 05 | | | | | | | |
| | | | | | | 4120.46 | 2426 91 | 5 | 6 | 05 | |
| 4126.30 | 24 3.48 | 3 | 6 | 03 | | 2126.30 | * | 4 | 6 | | |
| 4128 85 | 2421 98 | 8 | 1 | 03 | N | 4128.85 | * | 4 | 6 | | |
| 4133.38 | 2419.33 | 6 | 3 | 05 | N | | | | | | |
| 4136.45 | 2417.53 | 10 | 3 | 02 | | | | | | | |
| 4138.14 | 2416.54 | 4 | 6 | 02 | | 4138.14 | * | 4 | 6 | | |
| 4145.87 | 2412.04 | 7 | 5 | 04 | | | | | | | |
| 4170.57 | 2397.75 | 8 | 4 | 04 | N | | | | | | |
| 4174.02 | 2395 77 | 6 | 5 | 04 | | 4174.02 | * | 1 | 6 | | |
| 4219 43 | 2370 00 | 6 | 5 | 04 | | 4219.43 | * | 2 | 6 | | leicht verbr. |
| 4221.24 | 2368.97 | 7 | 1 | 04 | N | | | | | | |
| | | | | | 4215 Pl. | | | | | | |
| 4223.54 | 2367.68 | 10 | 4 | 04 | | | | | | | |
| | | | | | 4224.5 M. | 4225.65 | * | 5 | 4 | | |
| 4225 65 | 2366.50 | 7 | 4 | 04 | | | | | | | |
| | | | | | 422 S. | | | | | | |
| 4235.65 | 2360.91 | 11 | 3 | 04 | N | 4235.65 | * | 7 | 1 | | oft verbr. |
| | | | | | | 4240.81 | 2358.04 | 4 | 6 | 03 | |
| | | | | | | 4251.65 | 2352 03 | 2 | 6 | 04 | |
| 4259.18 | 2347.87 | 8 | 3 | 06 | u | | | | | | |
| 4260.32 | 2347.24 | 3 | 6 | 02 | | | | | | | |
| 4263.91 | 2345.27 | 6 | 3 | 03 | N | | | | | | |
| 4271.75 | 2340 96 | 5 | 6 | 05 | | | | | | | |

Von hier ab stimmen die beiden Spektren völlig überein, bis auf wenige Linien. Die 6. Kolonne giebt die Anzahl der Messungen des 2. Spektrums; bei den früheren Messungen bedeutet G = Gramont, S = Salet (Traité de spectroscopie) Pl u. H = Plücker und Hittorf (vergl. S. 4 und 5).

| Welll. | Schwz. | A | Jn. | m. F. | $A_2$ | | Pl. u. H. | Salet | A. de Gr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4273.75 | 2339.87 | 2 | 6 | 10 | fehlt | u | | | |
| 4282.12 | 2335.29 | 6 | 3 | 01 | 4 | | | | |
| 4288 32 | 2331.92 | 3 | 6 | 06 | 4 | | | | |
| 4292.14 | 2329.84 | 7 | 3 | 04 | 5 | | | | |
| 4296 51 | 2327 47 | 4 | 4 | 03 | 5 | | | | |
| 4297.72 | 2326.82 | 3 | 6 | 14 | fehlt | u | | | |
| 4317.25 | 2316 29 | 2 | 6 | 10 | 2 | u | | | |
| 4322 92 | 2913.25 | 5 | 4 | 01 | 5 | | | | |
| 4335 46 | 2306 56 | 3 | 6 | 06 | fehlt | | | | |
| 4338.95 | 2304.90 | 4 | 5 | 04 | fehlt | | | | |
| 4342.25 | 2302 95 | 9 | 2 | 03 | 5 | verbr. s. leicht | | 4341 | |
| 4362.62 | 2292.20 | 8 | 3 | 04 | 5 | N | | | |
| 4376.34 | 2285.01 | 6 | 3 | 03 | 4 | | | | |
| 4388.77 | 2278 54 | 4 | 6 | 07 | 2 | | | | |
| 4394 83 | 2275.40 | 3 | 6 | 04 | fehlt | | | | |
| 4399 15 | 2273.17 | 7 | 2 | 03 | 4 | N verbr. s. leicht | | 440 | |
| 4403 72 | 2270.81 | 9 | 3 | 03 | 4 | | | | |
| 4404.60 | 2270.35 | 2 | 6 | 04 | fehlt | | | | |
| 4405.10 | 2270.10 | 4 | 6 | 10 | fehlt | u | | | |
| 4409.26 | 2267.95 | 9 | 1 | 02 | 4 | N verbr. s. leicht | | 441 | 4411 |
| 4412.62 | 2266 23 | 5 | 4 | 04 | 4 | | | | |
| 4415.31 | 2264.85 | 3 | 6 | 03 | fehlt | | | | |
| 4416.95 | 2264.01 | 7 | 3 | 03 | 4 | | | | |
| 4417.47 | 2263 74 | 6 | 6 | 03 | 3 | | | | |
| 4422.27 | 2261.28 | 4 | 5 | 05 | 3 | | | | |
| 4423.98 | 2260.41 | 9 | 2 | 03 | 4 | N verbr. s. leicht | | | |
| 4428 41 | 2258.15 | 4 | 4 | 03 | 4 | | | | |
| 4431.89 | 2256.37 | 5 | 6 | 02 | fehlt | | | | |
| 4434.43 | 2255.08 | 4 | 6 | 06 | fehlt | | | | |
| 4442 84 | 2250.82 | 8 | 3 | 05 | 4 | N | | 444 | 4439 |
| 4445 04 | 2249 70 | 9 | 2 | 05 | 4 | N verbr. s. leicht | 4446 | | 4449? |
| 4446.96 | 2248.73 | 10 | 2 | 02 | 4 | | | | |
| 4449.94 | 2247.22 | 2 | 6 | 01 | fehlt | | | | |
| 4451 39 | 2246 49 | 2 | 6 | 07 | 2 | u | | 445 | 4449? |
| 4453 17 | 2245.59 | 11 | 1 | 03 | 4 | N verbr. s. leicht | | 4456 | 4454? |

| Welll. | Schwz. | A | Jn. | m. F. | $A_2$ | | Pl. u. H. | Salet | A. de Gr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4456.87 | 2243.73 | 5 | 4 | 03 | 3 | | | | |
| 4458.66 | 2242.83 | 6 | 6 | 03 | 3 | | | | |
| 4463.05 | 2240.62 | 6 | 6 | 05 | 3 | | | | |
| 4464.58 | 2239.85 | 10 | 3 | 03 | 4 | N | | | |
| 4473.69 | 2235.29 | 11 | 3 | 05 | 4 | | | | |
| 4476.22 | 2234.03 | 6 | 3 | 02 | 4 | | | | |
| 4481.11 | 2231.59 | 8 | 6 | 05 | fehlt | | | | |
| 4487.69 | 2228.32 | 4 | 6 | 04 | fehlt | | | | |
| 4488.82 | 2227.76 | 6 | 5 | 03 | 4 | | | | |
| 4495.94 | 2224.23 | 2 | 6 | 05 | 2 | | | | |
| 4496.21 | 2224.10 | 2 | 6 | 02 | fehlt | | | | |
| 4499.86 | 2222.29 | 4 | 6 | 05 | 3 | | | | |
| 4512.80 | 2215.98 | 8 | 2 | 03 | fehlt | N | | | |
| 4528.29 | 2208.34 | 8 | 2 | 03 | fehlt | N | | | |
| 4529.32 | 2207.84 | 4 | 6 | 05 | 1? | | | | |
| 4540.94 | 2202.19 | 5 | 5 | 03 | 4 | | | | |
| 4544.26 | 2200.58 | 8 | 3 | 04 | 4 | | | | |
| 4558.16 | 2193.87 | 7 | 3 | 03 | fehlt | N | | | |
| 4560.99 | 2192.51 | 4 | 6 | 04 | 4 | | | | |
| 4571.68 | 2187.38 | 2 | 6 | 01 | 3 | | | | |
| 4572.97 | 2186.76 | 3 | 5 | 04 | fehlt | | | | |
| 4574.44 | 2186.06 | 7 | 2 | 05 | 4 | N | | | |
| 4576.82 | 2184.92 | 9 | 3 | 04 | 4 | | | | |
| 4580.13 | 2183.34 | 8 | 4 | 05 | fehlt | N | | | |
| 4586.85 | 2180.15 | 4 | 6 | 05 | 4 | | | | |
| 4591.19 | 2178.08 | 6 | 4 | 05 | 4 | | | | |
| 4597.05 | 2175.31 | 4 | 6 | 05 | 4 | | | | |
| 4600.04 | 2173.89 | 5 | 3 | 03 | 4 | | | | |
| 4611.46 | 2168.51 | 7 | 4 | 05 | 4 | | | | |
| 4622.11 | 2163.51 | 11 | 3 | 02 | 4 | | | 462 | 4622 |
| 4632.58 | 2158.62 | 11 | 2 | 05 | 4 | N verbr. s. leicht | 4643 | 4634 | 4631 |
| 4633.46 | 2158.21 | 5 | 6 | 03 | 4 | | | | |
| 4635.02 | 2157.49 | 7 | 4 | 04 | fehlt | N | | | |
| 4641.15 | 2154.64 | 9 | 4 | 04 | 4 | N | | 4641.5 | 464 |
| 4642.26 | 2154.12 | 4 | 6 | 02 | fehlt | | | | |
| 4657.60 | 2147.03 | 5 | 6 | 01 | 4 | | | | |
| 4664.11 | 2144.03 | 3 | 6 | 05 | fehlt | | | | |
| 4665.86 | 2143.23 | 3 | 6 | 10 | fehlt | u | | | |
| 4666.83 | 2142.78 | 7 | 1 | 04 | 4 | | | 4667 | 4668 |
| 4668.28 | 2142.13 | 3 | 6 | 08 | 2 | u | | | |
| 4675.86 | 2138.64 | 10 | 2 | 03 | 4 | N verbr. s. leicht | | | |
| 4677.13 | 2138.06 | 10 | 3 | 03 | 4 | verbr. s. leicht | | 4676.5 | 4677 |

Von hier ab gilt von allen Linien, dass sie sich um so mehr verbreitern, je stärker sie sind.

| Welll. | Schwz. | A | Jn. | m. F. | $A_2$ | | Pl. u. H. | Salet | A. de Gr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4708.44 | 2123.85 | 3 | 6 | 06 | 2 | u | | | |
| 4730.77 | 2113.82 | 5 | 5 | 04 | 4 | | | 4729 | 4731.5 |
| 4764.11 | 2099.03 | 5 | 5 | 02 | 4 | | | 4763 | 4765 |
| 4765.83 | 2098.27 | 3 | 6 | 07 | 3 | u | | | |
| 4768.50 | 2097.10 | 5 | 5 | 05 | 4 | | | | |
| 4806.86 | 2080.36 | 3 | 6 | 02 | 3 | | 4809 | 4803 | 4804.5 |
| | | | | | | | 4832, 4838 } Anm. | | |
| 4808.41 | 2079.69 | 2 | 6 | 09 | 2 | u | 4853 | 485 | |
| 4850.67 | 2061.57 | 3 | 6 | 02 | 3 | | 4853 | 485 | 4849.5 |
| | | | | | | | 4886, 4922 } Anm. | 4865 Anm. 4975 | 4864 Anm. |
| | | | | | | | 4946 | | |
| 4987.34 | 2046.10 | 3 | 6 | 03 | 3 | | 4960, 4972 } Anm. | 5065 | 5065 |
| 5065.77 | 1974.03 | 2 | 5 | 05 | 3 | | 4990 | | |
| 5150.17 | 1941.68 | 2 | 6 | 02 | 3 | | u. s. f. bis | | |
| 5156 74 | 1939.21 | 5 | 6 | 04 | 3 | | 5064 | | 5106 Anm. |
| | | | | | | | 5102, 5107, 5138 } Anm. | | |
| 5161.36 | 1937.47 | 7 | 1 | 04 | 4 | N | 5150 | 5162 | 5161.5 |
| | | | | | | | 5166 | | |
| 5185.42 | 1928.48 | 6 | 5 | 03 | 3 | | 5176, 5200 } Anm. | | |
| 5214.55 | 1917.71 | 2 | 6 | 02 | 3 | | 5218 | 5215 | 5215.5 |
| 5216.49 | 1917.00 | 6 | 5 | 02 | 3 | | | | |
| 5229.39 | 1912.27 | 6 | 3 | 04 | 3 | | | | |
| 5245.84 | 1906.27 | 7 | 4 | 03 | fehlt | | 5235 | 5243 | 5244.5 |
| | | | | | | | 5257 (Anm.) | | |
| 5265.30 | 1899.23 | 4 | 5 | 05 | 3 | | 5262 | 5265 | 5263.5 |
| | | | | | | | | | 5267 |
| 5269.56 | 1897.69 | 4 | 5 | 05 | 3 | | | | |
| 5299.90 | 1886.83 | 3 | 6 | 10 | 2 | u | 5292 | | |
| | | | | | | | 5314 (Anm.) | | |
| 5323.00 | 1878.64 | 4 | 5 | 07 | 2 | | 5330 | | |

(Anm.) Diese Linien habe ich nicht finden können.

Von hier ab ist die Uebereinstimmung beider Spektren so evident dei direktem Vergleich, dass ich mich darauf beschränkte, das zweite Spektrum nur zweimal auszumessen.

| Welll. | Schwz. | A | Jn. | m. F. | $A_2$ | | Pl. u. H. | Salet | A. de Gr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5338.31 | 1873.25 | 6 | 2 | 03 | 2 | N | 5339 | 5336 | 5336.5 |
| 5345.27 | 1870.81 | 8 | 2 | 05 | 2 | N | | 5344 | 5343 |
| 5369.85 | 1862 25 | 7 | 2 | 06 | 2 | N | 5365 | 5366 | 5369 |
| | | | | | | | 5377 (Anm.) | | |
| 5405.41 | 1850 00 | 6 | 1 | 05 | 2 | N | 5402 | 5403 | 5404 |
| 5407.26 | 1849.37 | 5 | 3 | 03 | 2 | N | | | |
| 5422 27 | 1844.29 | | | 10 | ? | u | 5422 | | |
| 5422.70 | 1844.10 | | | 10 | ? | u | | | |
| 5435 87 | 1839 63 | 6 | 2 | 04 | 2 | N | | 5433 | 5437 |
| 5437.95 | 1838.03 | 8 | 3 | 04 | 2 | | 5441 | | |
| 5457.06 | 1832.49 | 4 | 6 | 03 | fehlt | | | | |
| 5464 60 | 1829.96 | 7 | 1 | 04 | 2 | N | 5460 | 5461 | 5465 |
| | | | | | | | 5468 (Anm.) | | |
| 5479.56 | 1824.96 | 4 | 5 | 02 | 2 | | 5482 | | |
| 5491.57 | 1820 97 | 5 | 3 | 03 | 2 | N | | | |
| 5493.59 | 1820.30 | 4 | 4 | 02 | 2 | | | | |
| 5496 99 | 1819.18 | 6 | 1 | 03 | 2 | N | 5494 | 5494 | 5495 |
| 5504.75 | 1816.61 | 7 | 3 | 04 | 2 | N | 5499 | 5501 | 5507 |
| | | | | | | | 5511 (Anm.) | | |
| 5522.10 | 1810.91 | 4 | 4 | 02 | 2 | | 5540 | | 5524 |
| 5551.78 | 1801.91 | 3 | 6 | 08 | 2 | u | 5558 | | 5553 |
| 5593.32 | 1787 85 | 3 | 4 | 08 | 2 | u | | {5596 | 5595 |
| 5598.73 | 1786.12 | 7 | 4 | 03 | 2 | | | {5596 | |
| 5600.43 | 1785.58 | 5 | 4 | 04 | fehlt | | 5600 | | 5601 |
| 6603.47 | 1784.61 | 3 | 6 | 02 | 2 | | 5607 | {561 | |
| 5613 15 | 1781.53 | 4 | 4 | 04 | 2 | | | {561 | 5613 |
| 5625 86 | 1777.51 | 7 | 1 | 05 | 2 | | 5620 | 5624 | 5626 |
| | | | | | | | 5632 (Anm.) | | |
| 5643.58 | 1771.92 | 3 | 6 | 06 | 2 | | 5649 | | |
| 5678.29 | 1761.09 | 7 | 3 | 05 | 2 | | 5683 | 5673 | 6677.5 |
| 5691.00 | 1757.16 | 6 | 3 | 04 | 2 | | 5696 | 5688 | 5691 |
| 5702 24 | 1753.70 | 2 | 6 | 05 | 2 | | 5705 | | |
| 5710.72 | 1751.09 | 6 | 2 | 03 | 2 | | 5713 | 5711 | 5709 |
| 5738.70 | 1742.55 | 5 | 3 | 04 | 2 | | 5739 | 5738 | 5737.5 |
| 5739.61 | 1742.28 | 4 | 3 | 03 | 2 | | | | |
| 5760.98 | 1735.81 | 2 | 5 | 05 | 2 | | 5763 | 576 | 5760 |
| 5775.11 | 1731.57 | 4 | 3 | 03 | 2 | | 5777 | 5773 | 5774.5 |
| 5787.27 | 1727.93 | 3 | 5 | 07 | 2 | | 5790 | 579 | 5788 |

Der mittlere Fehler der Messungen beträgt durchschnittlich 0.04 A. E. Es scheint, dass man ihn in der ersten Ordnung kaum mehr wird herunterdrücken können; denn es macht, wie auch die Tabelle zeigt, wenig oder nichts aus, ob man die Zahl der Messungen über eine gewisse Grenze hinaus vermehrt. Ich habe mich durch Ausmessung von Metallspektren (z. B. Eisen) überzeugt, dass man in der zweiten Ordnung ganz gut die hundertstel A. E. genau erhalten kann. Leider verbot es sich wegen der dadurch bedingten Verlängerung der Expositionszeit, bei dem Jodspektrum die zweite Ordnung zu benutzen.

Von den früheren Messungen stimmen diejenigen von A. de Gramont ([73]) am besten mit den meinigen überein innerhalb der Fehlergrenzen, die bei der geringen von jenem benutzten Dispersion natürlich weite sind.

Im Ultraviolett reichen die Wellenlängenbestimmungen im ersten Linienspektrum nur etwa bis 3030, im zweiten dessen Intensität rascher abnimmt, noch weniger weit, da es mir lange nicht glückte, mit Quarzplatten verschlossene Röhren herzustellen, die der Einwirkung des Jod widerstanden ([74]). Nach kurzer Zeit wurden alle Kitte und Dichtungsmittel angegriffen und das Spektrum veränderte sich infolge der in das Rohr eindringenden Verunreinigungen.

Erst nachdem diese Messungen schon abgeschlossen waren, gelang es mir diesen Uebelstand zu beseitigen und das ultraviolette Spektrum zu photographiren, soweit es von Quarz durchgelassen wird, so dass mir nun genügendes Material zu einer Wellenlängenbestimmunge zu Gebote steht.

Viele Zeit habe ich darauf verwendet, Linienserien in dem Jodspektrum aufzusuchen, wenn auch der Linienreichtum

---

([73]) vergl. Nr. 26. Seite 7

([74]) Man könnte vielleicht vermuten, dass das mit der besonderen Form der Röhren zusammenhing, welche benutzt wurde, und bei welcher sich Quarzplatte und Kittstelle in unmittelbarer Nachbarschaft der Kapillare befanden (Fig. 2). Es zeigten jedoch alle Formen der Röhren die beschriebene Erscheinung gleichmässig, auch wenn die Quarzplatte bis zu 10 cm vom eigentlichen Funkenweg entfernt war.

desselben nicht sehr ermutigte. Es zeigte sich aber, dass ein solches Beginnen die Kenntnis der Wellenlängen der Linien jenseits 3000 erforderte, und ich musste daher die Fortsetzung der Versuchte bis zur Bestimmung der Linien des äussersten Ultraviolett verschieben.

### 3) Jod leuchtet im Funken.

Da das Funkenspektrum des Jod erst kürzlich untersucht worden ist, ([75]) habe ich mich darauf beschränkt, zu versuchen, ob es auch möglich ist, ein Jodspektrum zu erhalten, indem man Entladungen mit oder ohne Kondensatoreinschaltung auf Lösungen von Jod in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff schlagen lässt. Es wurde zu dem Versuch ein sog. „Fulgurator" benutzt. ([76]) Mit Sicherheit nachzuweisen waren jedoch nur jene grünen Banden, welche auch erscheinen, wenn man Jod in geringer Menge in einer Flamme verdampfen lässt. Wurde der Fulgurator mit Stickstoff gefüllt anstatt mit Luft, so zeigten sie sich nicht. — Feste Jodelektroden gaben kein Resultat. ([77])

### 4) Joddampf leuchtet durch Erwärmung.

#### a) In der Flamme.

Zunächst überzeugte ich mich, dass man, ganz wie Salet angiebt, zwei Arten von Spektren erhalten kann, wenn man Jod in geeigneten Flammen verdampfen lässt. Das erste besteht aus ziemlich weit auseinanderliegenden diffusen Banden, als deren Maxima Salet angiebt

5850, 5520, 5310, 5130, 5000, 4960, 4850, 4710, 4600.

Ich schätzte die Lage der Banden mit einer Skala ab und fand Zahlen, die auf 5—10 A. E. mit denjenigen Salets übereinstimmten. Bei dem diffusen Charakter der Banden

---

([75]) vide Seite 7. Nr. 26.

([76]) Delachanal und Mermet. C. R. (81). p. 726 (1875) vergl. Kayser, Lehrbuch der Spektralanalyse Berlin 1883 p. 81.

([77]) vide Seite 7. Nr. 26a.

haben genauere Messungen keinen Sinn und ich führe daher meine Zahlen nicht an, da sie Salets Angaben nichts hinzufügen. Man erhält die grünen Banden nicht allein in der Wasserstoffflamme, sondern auch in dem entleuchteten Bunsenbrenner so wie in den Flammen von Äther (schwach) Alkohol, Schwefelkohlenstoff (schwach) Kohlenoxyd (wie auch Mitscherlich angiebt). Die Banden finden sich in der Peripherie der leuchtenden Flammen. Es scheint mir, dass man hieraus schliessen muss, dass das Bandenspektrum, wenn es auch wahrscheinlich einer Jodverbindung angehört, doch nicht dem Jodwasserstoff zukommt, wie Salet beweisen wollte, indem er zeigte, dass sich solcher in der Wasserstoffflamme bildet. Positive Anhaltspunkte, welche Verbindung sonst wohl in Betracht kommen könnte, dürften schwer zu gewinnen sein. Die Regelmässigkeit der Erscheinung spricht sehr gegen die Annahme einer Mitwirkung von Verunreinigungen, und Sauerstoff-Jodverbindungen sind aus den schon von Mitscherlich ausgeführten Gründen kaum denkbar. Da es mir auch nicht möglich war das grüne Bandenspektrum unter Ausschluss chemischer Reaktionen (Erwärmung ect.) zu erhalten, so muss ich die Frage offen lassen, welchem Stoff es eigentlich zugehört.

Das zweite Emissionsspektrum des Jod in der Flamme entspricht dem Absorptionsspektrum. Man erhält es bei Gegenwart von viel Jod und am bequemsten in der von Wüllner angegebenen Weise. Ist sehr viel Jod da, so ist das Spektrum kontinuirlich und gleicht zum verwechseln demjenigen, welches man erhält, wenn man dichten Joddampf in geschlossenen Gefässen erhitzt. Regulirt man die Dichte des Dampfes richtig, so sieht man Banden, welche umgekehrt abfallen, wie die des Absorptionsspektrums. Die Beobachtungen Wüllners bestätigten sich in jeder Hinsicht. Die Flamme zeigte den Parallelismus von Emission und Absorption sehr deutlich; die Banden waren umkehrbar und die Absorption war kontinuirlich gleichzeitig wenn es die Emission war.

Wegen seiner Lichtschwäche war es unmöglich das Spektrum zu photographiren.

Dass auch bei der Bildung des zweiten Spektrums chemische Prozesse im Spiele sind, ist kaum wahrscheinlich; denn man kann das Jod unverändert wiedererhalten, wenn man einen abgekühlten Körper in die Flamme bringt; ferner sollte man, falls chemische Wirkungen angenommen werden, doch erwarten, eine Steigerung der Jodmenge in der Flamme werde das schon vorhandene Verbindungsspektrum verstärken, anstatt an seine Stelle ein Spektrum zu setzen, das sonst dem Joddampf — allerdings in Absorption — unter Verhältnissen zukommt, wo an chemische Wirkungen nicht zu denken ist; endlich ist die Ähnlichkeit zwischen Verhalten und Aussehn des Spektrums in der Flamme und in erhitzten Gefässen so gross, dass man ohne positive Gründe keine Veranlassung hat, andere leuchterregende Ursachen dort anzunehmen, wie hier, wenn beide Male die gleiche Energiequelle zu Gebote steht.

### b) In geschlossenen Gefässen.

Das Emissionsspektrum, welches man unter diesen Umständen erhält, soll weiter unten zusammen mit dem Absorptionsspektrum bei erhöhter Temperatur besprochen werden.

### 5) Der Joddampf leuchtet durch Fluoreszenz.

Zur Beobachtung des Fluoreszenzspektrums wurden leergepumpte und mit Joddampf gefüllte Kugeln benutzt. Zur Erregung wurde Sonnenlicht verwendet; die Anordnung war die von Wiedemann und Schmidt beschriebene. ([78])

Es bestätigten sich in jeder Hinsicht die Angaben Lommels. ([79]) Schon bei den allergeringsten Dichten des Joddampfes, wo im Grün und Grünblau erst ganz schwache Absorption bemerkbar war, war die Fluoreszenz deutlich zu sehen; sie steigerte sich bis zu einer gewissen Dichte um dann rasch abzunehmen und zuletzt ganz zu verschwinden; letzteres geschah, sobald in einem bestimmten Teile des

([78]) Wiedemann und Schmidt. Wied. Ann. Bd. 57 (1896) p. 447
([79]) s. Seite 19. Nr. 33.

Spektrums die Absorption vollkommen wurde. Auch bei den geringsten Dichten gelang es nicht, Andeutungen von Banden zu sehen; das Spektrum schien kontinuirlich und glich, trotz der geringen Dichte des Joddampfes, dem Spektrum, das man erhält, wenn man dichten Joddampf in der Wasserstoffflamme oder in geschlossenen Gefässen erhitzt.

Die Fluoreszenz folgt der Stokes'schen Regel, soweit sich dies bei der Lichtschwäche des Spektrums beurteilen lässt. Aus diesem Grunde liess sich auch die Methode der gekreuzten Prismen nicht anwenden und ich musste mich darauf beschränken, das Fluoreszenzspektrum zu beobachten, wenn verschiedene Teile des Sonnenspektrums wirkten. Die Gültigkeit der Stokesschen Regel erklärt auch die Unwirksamkeit des roten Lichtes. Bei geringer Dichte ist das Absorptionsvermögen des Joddampfes in diesem Bezirk des Spektrums zu gering; wird bei gesteigerter Dichte die Absorption gross genug, so fällt das Fluoreszenzlicht ins Ultrarot. Dass die Emission mit steigender Dichte abnimmt, dürfte sich aus der Zunahme der Absorption erklären; auch wenn man die Spitze des von der Linse kommenden Lichtkegels auf die Oberfläche des Glases fallen lässt, wird noch alles Licht ausser dem der obersten Schichten absorbirt, und das letztere wird mit zunehmender Dichte beliebig schwach.

Die Beobachtung sowie die Erklärung stehen übrigens ganz im Einklang mit anderweitig beobachteten Thatsachen sowie mit der von Lommel entwickelten Theorie (80).

Es bleibt noch der Umstand zu erörtern, dass im Fluoreszenzspektrum — auch bei den geringsten Dichten des Joddampfes - - keine Banden bemerkt werden, das Fluoreszenzlicht also gänzlich verschieden erscheint von Emission und Absorption des Dampfes gleicher Dichte.

Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Banden doch vorhanden sind. Bei der Lichtschwäche des Spektrums, die nur die Anwendung geringer Dispersion sowie eines weiten Spaltes gestattet, muss man die Möglichkeit zugeben, dass

(80) Lommel Pogg. Ann. 160 (1877) p. 75.

etwa vorhandene Maxima bis zur Unkenntlichkeit diffus erscheinen. Dazu kommt noch der Einfluss der Absorption. Wie Lommel ausführlich entwickelt (81), werden die Maxima des Fluoreszenzlichtes in dem fluoreszirenden Körper durch die Absorption um einen grösseren Betrag geschwächt, als die Minima, so dass der Intensitätsabfall an den Kanten, also die Sichtbarkeit der letzteren, mit steigender Absorption verringert wird.

Hält man diese Gründe nicht für ausreichend, so muss man dem Joddampf ein kontinuirliches Spektrum zuschreiben, das ausgesandt wird schon bei einer Dichte, bei welcher man in Vakuumröhren noch das Linienspektrum erhält, und das seiner Lage und Ausdehnung nach mit der Emission bei erhöhter Temperatur sowie der Absorption zusammenfällt. Sind auch ähnliche Beobachtungen bei anderen Körpern schon gemacht worden (82), so wird man sich doch, glaube ich, ohne zwingende Gründe kaum entschliessen, dem Joddampf ein weiteres, von den übrigen verschiedenes und so eigentümliches Spektrum zuzuschreiben.

# II. Das Absorptionsspektrum des Jod.

## A. Kurze Literaturübersicht.

Bis zum Jahre 1883 findet sich die Literatur vollständig bei Kayser angegeben (83). Die Geschichte des Jodabsorptionsspektrums bis 1870 findet sich besonders ausführlich bei Thalén (84). 1883 erschien eine Arbeit von Morghen über das Absorptionsspektrum des Joddampfes (85), (86). Mit Hülfe

(81) siehe 80.

(82) Z. B., allerdings im umgekehrten Sinn, von Wiedemann und Schmidt. Wied. Ann. Bd. 57, 1896, p. 449 und p. 451.

(83) Kayser, Lehrbuch der Spektralanalyse 1883. p. 282.

(84) Thalén, Jodgasensabsorptionsspektrum, Stockh. Akad. Handl. (8) 1870, p. 1 u. f. Kongl. Svensk. Vetensk. Akad. Handl. Stockholm (8) 1869.

(85) Mem. della Soc. degli Spettrosc. Ital. (13) 1884, p. 127-131, ferner

(86) Morghen. Atti della Roy. Akkademia dei Lincei. Anno CCLXXXI 1883—84. serie terza Transunti volume VIII Fascicolo I.

eines Prismas und einer Swanlampe wurde das Absorptionsspektrum bei verschiedenen Dichten und Temperaturen des absorbirenden Gases gemessen. Eine Auflösung der Banden war nicht erreicht. Als Normalen wurden die Angströmschen Zahlen benutzt. Die A. E. sollen nach Angabe des Verfassers bei seinen Messungen richtig sein. Gewogene Jodmengen wurden in einer Flasche mit planparallelen Wänden und bekannten Volumen verdampft, ohne vorher luftleer zu pumpen; die Länge der absorbirenden Schicht betrug 20 cm; die Entwicklung und das Aussehen des Spektrums werden ausführlich beschrieben in Übereinstimmung mit Thalén, dessen Abhandlung dem Verfasser nicht zugänglich war. Die Temperatur hatte keinen messbaren Einfluss; wohl aber eine Änderung der Dichte, wie aus den von ihm angegebenen Zahlen hervorgeht, z. B.:

| Morghen | | | Hasselberg | Thalén |
|---|---|---|---|---|
| Dichte bezogen auf Luft Temperatur 100° | | | ? | ? |
| 0.079 | 0.236 | 0.157 | Temp. 100 | ? |
| 5751.3 | 5747.0 | 5749.8 | 5745.9 | 5745.0 |
| 5760 8 | 5756.4 | 5759.1 | keine (*) (**) | 5753.0 |
| 5780.5 | 5775.2 | 5778.5 | 5778.3 | 5776.5 |
| 5788.6 | 5783.7 | 5786.2 | keine (*) | 5784.0 |
| 5812.7 | 5808.9 | 5811.0 | 5811.7 | 5811.0 |
| 5818.3 | 5813.6 | 5816.5 | keine (*) | 5816.0 |

u. s. w.

(*) Von Hasselberg nicht als Banden bezeichnet; auf der Zeichnung sind die Stellen 5784.5 5816.7 als Thaléns Zahlen und Serieneinteilung entsprechend bezeichnet.

(**) fehlt im Katalog und in der Zeichnung.

Wie man sieht, rücken bei Morghen die Banden nach dem Violett und zwar um mehrere A. E., wenn die Dichte des Joddampfes wächst.

Es folgt nun die grosse Arbeit von Hasselberg ([87]). Das Spektrum wird mit einem Rowlandschen Plangitter in der zweiten Ordnung photographirt. Die Sonnenlinien dienen als Normalen. Es werden die Potsdamer Wellenlängenbestim-

mungen benutzt, in Bezug auf welche der Fehler der Messungen auf ± 0.01 bis 0.02 A. E. angegeben wird. Die Banden sind vollständig in Linien aufgelöst. Aus den Messungen sowie aus Okularbeobachtungen ist eine sehr ausführliche Zeichnung konstruirt, die allerdings nur ein ideelles Abbild des Spektrums giebt, da für jeden Teil die Dichte gewählt wurde, bei welcher die meisten Linien zu sehen waren. Die Linien sollen sich, ohne sich zu verschieben bei steigender Temperatur und wachsender Dichte verbreitern ([88]), gleichzeitig soll sich, während die ganze Erscheinung nach dem Rot hin fortschreitet, in jeder Bande eine nach dem Violet hin hin verlaufende kontinuirliche Absorption entwickeln, die im Verein mit der Verbreitung der Linien schliesslich die völlige Absorption alles Lichtes herbeiführt. Wegen weiterer Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden; es sei nur noch erwähnt, dass Hasselberg die Arbeit Morghens nicht anführt, sowie dass sich die reziproken Werte von Hasselbergs Zahlen in dem Report für 1890 finden ([89]).

Im nämlichen Jahre wie Hasselberg veröffentlichte Ebert eine Arbeit über das Absorptionsspektrum, die mir leider nicht in Original zugänglich war ([90]). Die Absorption von Joddampf bekannter Dichte in evakuirten Kugeln wurde photometrisch gemessen und gefunden, dass das Absorptionsvermögen des Joddampfes der Dicke der absorbirenden Schicht proportional war. Dies war nicht der Fall bezüglich der Dichte. Ebensowenig galt das Quadratgesetz ([91]). Bei gesteigerter Temperatur nahm die Absorption erst rasch, dann immer langsamer ab, für blaues Licht stärker als für grünes;

([87]) Hasselberg, Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des Jodgases. Mém. de l'acad. imp. des sciences de St. Pétersb. VII. série. T. XXXVI. 1889. Nr. 17.

([88]) l. c. p. 8.

([89]) Report of the British Association f. th. A. o. sc. 1890 Leeds; London 1891 p. 234. u f.

([90]) H. Ebert. optische Mitteilungen Sitzungsb. der phys. med. Societät Erlangen 1889. 8pp.

([91]) Janssen compt. rend. 102. 1886. Kayser in Winkelmann, Handbuch II. 1. p. 424

die Erscheinung wird durch die beginnende Dissoziation des Joddampfes erklärt; ob der Einfluss der Emission untersucht worden ist, lässt sich aus dem Referat in den Beiblättern nicht ersehen.

Endlich ist noch eine Arbeit von Thiele zu erwähnen (92). Soviel ich aus dem Referat in den Beiblättern sehen kann — auch diese Arbeit war mir im Original nicht zugänglich — war beabsichtigt das Spektrum des dissoziirten Joddampfes zu beobachten, das Ergebnis war jedoch, wie bei den früheren Versuchen von J. J. Thomson negativ (93).

Vergleicht man die Angaben aller Beobachter, so zeigt sich, dass Morghen mit der Behauptung, die Kanten der Jodabsorptionsbanden verschöben sich bei Veränderung der Dampfdichte, ganz vereinzelt dasteht. In der That sind ja Verschiebungen der von Morghen angegebenen Grösse nach allen bisherigen Erfahrungen höchst unwahrscheinlich. Dies ist jedoch nicht der Fall bezüglich kleinerer Watte etwa bis 0.5 A. E. Dann die Thalénschen Messungen dürften kaum so genau sein, dass ihr Fehler kleiner als der angegebene Betrag wäre; die Hasselbergschen Messungen sind aber nach ganz anderer Methode angestellt; während die Banden nicht aufgelöst waren und die Grenze zwischen hell und dunkel gemessen wurde, war bei Hasselberg das ganze Spektrum in Linien aufgelöst, deren Mitten gemessen wurden bei Dichten, wo jede Linie möglichst scharf war. Da nun bei steigender Dichte ect. jede Linie sich verbreitert, so ist es wohl denkbar, dass die scheinbare Grenze der Bande verschoben wird, falls sie nicht aufgelöst ist (94).

(92) Thiele: Dampfdichtebestimmungen von Jod, Zeitschrift für anorg. Chemie ([11] 277—283 1892)

(93) Proc. Roy. Soc. 42 p. 343-345 (1887) vergl. hierzu N. 53.

(94) Einige andere denkbare Ursachen zu einer Verschiebung sind absichtlich nicht mit aufgeführt. Einseitige Verbreiterung nicht, weil Hasselberg das Gegenteil angiebt; Verschiebung durch Drucksteigerung ist nach den bisherigen Erfahrungen zu klein, um hier in Betracht zu kommen; Verschiebungen durch Mengen zweier Gase endlich (Kundt, Pogg. Ann. 174. p. 620. Vogel. Wied. Ann. 18. p. 286) ist noch niemals beobachtet worden.

Eine erneute Prüfung sollte dies entscheiden und zugleich Gelegenheit geben, nach Art Morghens den Einfluss der Dichte-, Dicke- und Temperaturänderung quantitativ zu untersuchen, soweit dies ohne eingehende Detailuntersuchung bei höchster Auflösung möglich war, da eine solche nach dem Seite 4 und 5 angeführten hier in Bonn kaum ausführbar erschien (95). Dabei war beabsichtigt, möglichst hoch mit der Temperatur herauf zu gehen um zu sehen, welche Wirkung die Dissoziation des Joddampfes (96) auf das Absorptions- und das Emissionsbandenspektrum ausübt, eine Frage, die ja in verschiedener Hinsicht Interesse bietet. Einmal, weil es wünschenwert erscheint, an möglichst vielen Beispielen festzustellen, ob man in Verfolgung der Theorie, die das Bandenspektrum einem zusammengesetzteren, das Linienspektrum einem einfacheren Molekül zuschreibt, gezwungen ist, noch jenseits der chemischen Atome kleinere „Subatome" anzunehmen, aus welchen jene zusammengesetzt sind, und denen das Linienspektrum zukommt. Dann aber auch, weil der Einfluss der Dissoziation von mehreren Seiten zur Erklärung einiger bemerkenswerten Eigenschaften des Jod herangezogen worden ist; dies ist geschehen von Lockyer (97) zur Erklärung des Auftretens einer Absorption im Violett, wenn man Joddampf stark erhitzt und von Ebert (98) im Hinblick auf die Abnahme der Intensitat der Absorption im gleichen Falle. Dann ist in den Erörterungen, die an die Arbeit (99)12) von Pringsheim über das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase anknüpfen, (99) von Ebert (99)12) Kayser (99)4) und später Smithals (99)10) auf das Jod hingewiesen worden als Beispiel eines Gases, das in der von Pringsheim verlangten Weise dem Kirchhoffschen Gesetz genüge. Hiergegen wurde zuerst von Ebert (99)3) und nachher

(95) Vergl. auch weiter unten.

(96) Literatur hierzu N. 55 und N. 53.

(97) Lockyer Proc. Roy. Soc. (22) 1874. p. 377. Lockyer compt. rend. (78) 1874 p. 1790. Lockyer und Roberts Proc. Roy. Soc. (23) 1875 p. 344. Lockyer Studien zur Spektralanalyse Leipzig 1879.

(98) s. Seite 52 N. 90.

von Pringsheim ([99])[7]) eingewendet, dass man beim Jod die bei gesteigerter Temperatur eintretende Dissoziation zur Erklärung des Leuchtens heranziehen könne. Die Berechtigung dieses Einwandes würde sich prüfen lassen, wenn es gelänge das Absorptionsspektrum sowie das Emissionsspektrum bis zu möglichst hoher Temperatur einwandfrei zu untersuchen. ([100]) Lockyer ([101]) hat schon Versuche in dieser Richtung angestellt und gefunden, dass die Absorption des Joddampfes bei gesteigerter Temperatur und Violett erst zu-, dann abnahm; die Banden im Grün und Rot sollen bleiben. Allein es scheint uns, dass Lockyers Anordnung nicht einwandfrei war; denn die beiden Enden des Absorptionsrohres, das er benutzte, ragten weit aus dem Ofen hervor und waren mit gekühlten Glasplatten verschlossen, an denen sich der Joddampf rasch kondensirte. Die Enden waren also mit kühlerem Joddampf gefüllt und das von Lockyer benutzte Spektrum ein Mischspektrum; zudem wurde Wasserstoff durchgeleitet, so dass man nicht übersehen kann, in wie weit chemische Reaktionen oder ihre Produkte Einfluss übten.

Wollte man beide Einwände vermeiden, so blieb nichts übrig, als Jod in geschlossenen Gefässen allseitig zu erhitzen oder das alte Wedgewoodsche Verfahren ([102]) zu benutzen.

---

([99]) 1) Pringsheim. Wied. Ann. (45) 1892 p. 459.
2) Pringsheim. Wied. Ann. (49) 1893 p. 347.
3) H. Ebert. Wied. Ann. (49) 1893 p. 364
4) Kayser Winkelm. Handbuch ($II_1$) p. 421.
5) Paschen. Wied. Ann. (50) 1893 p. 409.
6) Paschen. Wied. Ann. (51) 1894 p. 41.
7) Pringsheim Wied. Ann. (51) 1894 p. 441.
8) O. Büry. Wied. Ann. (52) 1894 p. 205.
9) Paschen. Wied. Ann. (52) 1894 p. 228.
10) Smithals. Phil. Mag. (5) 37. 1894 p. 245.
11) Voigt. Comp. d. theor. Physik (II) p 797. (1896). Leipzig 1896.

([100]) Allerdings hat Herr Pringsheim seine Sätze ausdrücklich auf Linienspektra eingeschränkt ([99])[7]) so dass Jod als Beispiel einstweilen nicht in Betracht kommt (vergl. Paschen ([99])[9]).

([101]) Vergl. Seite 54. N. 97.

([102]) Wedgewood. Phil. Trans. 1792.
Hittorf. Wied Ann. 19. p. 77.

([103]) Da letzterem jedoch auch nur schwer eine einwurfsfreie Form zu geben ist, habe ich mich auf die erste Methode beschränkt und nur gelegentlich eine andere Anordnung getroffen.

## B. Versuche.

### 1) Das Absorptionsspektrum bis 500°.

Bis zu der Temperatur, wo Hartglas weich wird, wurden Absorptionsgefässe aus Glas benutzt. Dieselben waren kugel- oder cylinderförmig. Ihr Volumen wurde gemessen. Dann wurden sie leergepumpt und in ähnlicher Weise wie bei Ebert ([104]) mit einer gewogenen Menge Jod gefüllt. Dazu wurde ein Glaskölbchen leer gewogen, dann mit Jod beschickt, ausgepumpt, wieder gewogen und endlich im Absorptions- oder Emissionsgefäss durch beigefügte dickere Glasstücke zertrümmert. Da stets bei Temperaturen beobachtet wurde, wo alles Jod verdampft war, so hatte man in den Kugeln stets eine bekannte unveränderliche Gasdichte — abgesehen von etwaiger Dissoziation.

Als Lichtquelle wurde der positive Krater einer schräg gestellten Schuckertschen Bogenlampe benutzt. Sonnenlicht würde nicht angewendet, wegen der Fraunhoferschen Linien sowohl wie wegen der Abhängigkeit von der Witterung, um so mehr als, wie eben erwähnt, meistens über Nacht photographirt werde musste. Um für die Beurteilung der Wirksamkeit der verschiedenen Lichtquellen einen Anhalt zu

---

([103]) Auch der Kohlebogen ist nicht zu benutzen wie der Seite 20 u. 21 beschriebene Versuch zeigt. Die Methode, die Hittorf bei seinen schönen Versuchen über die Emission hoch erhitzter Gase anwendete, (Wied. Ann. (19) 1883 p. 74) dürfte allerdings in mancher Hinsicht allen übrigen überlegen sein. Wahrscheinlich würde jedoch die starke Absorption des Joddampfes auch hier Schwierigkeiten machen, ganz abgesehen von den mit der Benutzung einer genügend grossen Hochspannungsbatterie verbundenen.

([104]) v. Seite 52. N. 90.

geben führe ich hier die Belichtungszeiten an für Photographien, die unter gleichen Bedingungen (Rohr, Temperatur, Spaltweite etc.) gemacht wurden und ungefähr gleiche Schwärzung zeigten (105)

| | | |
|---|---|---|
| Sonne | 8' | gut |
| Bogen | 60' | etwas unscharf |
| Zirkonbrenner | 120' | ganz unscharf noch zu schwach |
| Glasglühlicht | 48 Stund. | vollständig verwackelt und unscharf |

Mit Hülfe zweier Linsen wurde das Bild der positiven Kohle durch das Absorptionsgefäss hindurch auf den Spalt projizirt und die Abstände so gewählt, dass die Lichtstrahlen die Endflächen der Jodbehälter senkrecht durchsetzten. Es wurde stets Sorge getragen, dass das ganze Gitter gleichmässig belichtet war.

Um Normalen in den Photographien zu haben, wurde etwas Chlorcalicum oder Eisen in den Bogen gebracht, oder es wurde der Eisenfunke unmittelbar vor den Spalt gesetzt. Beide Verfahren haben ihre Nachteile. Während hinsichtlich der Sicherheit vor Verrückungen das erste den Vorzug verdient, hat es den Nachteil, dass die Linien innerhalb der Absorptionsbanden häufig schwer zu finden sind, namentlich bei beginnender Auflösung der Banden. Breitere Linien, z. B. die D Linien werden dann in mehrere zerlegt und die Umkehrungsstelle ist nicht zu finden, noch weniger die Mitte; letzteres ist auch bei schmaleren Linien der Fall. Ich suchte mir vielfach dadurch zu helfen, dass ich nach der Exposition beider Spektren eine Zeit lang den Bogen allein wirken liess.

(105) dass die 3 letzten Photographien verschieden stark unscharf sind, ist — anders wie Seite 18 N. 49 — auf die Belichtungszeit nicht von erheblichen Einfluss gewesen, da nur diejenigen Teile der Photographie bei der Entscheidung über gleiche Schwärzung Berücksichtigung fanden, in denen sich die, verschiedenen Positionen des Apparates entsprechenden Bilder überdeckten; dazu überzeugte ich mich, das sich die Belichtungszeiten — bei diesem Mass — für die kürzeren Expositionen nicht erheblich änderten, wenn durch fortwährendes Fallenlassen schwerer Gegenstände, Auf- und Abtraben in der Nähe der Aufstellung, Fahren einer schweren Schubkarre etc. die Versuchsbedingung ebenso ungünstig gestaltet wurden, wie für die längeren.

An den nicht in das Absorptionsspektrum fallenden Teilen des Bogenspektrums wurde dann nachher kontrollirt, ob sich etwas verschoben hatte, während das Absorptionsgefäss weggenommen war. Das Funkenspektrum von Eisen war noch unbequemer zu verwenden, da nur die 2te Ordnung in der Gegend der Banden des Absorptionsspektrums Linien liefert. Dadurch wurde die nötige Expositionszeit sehr gross, um so mehr, als die Linien auf einem Untergrunde photographirt werden sollten, der gleichzeitig von einer kontinuirlichen Lichtquelle stark belichtet wurde. Andere Elektroden als Eisenelektroden habe ich nicht versucht und der Bequemlichkeit wegen meistens das erste Verfahren angewendet.

Zu Erhitzung der Gefässe wurden benutzt ein Kupferkasten von 55 cm Breite und 30 cm Länge; er hatte die auf Fig. 8 skizzirte Form und konnte zur Längs- und Querdurchsicht verwendet werden. Die Kugel oder die Enden des Rohrs wurden in Hülsen gesteckt, die bis zur Oberfläche des Kastens reichten und dort offen mündeten, oder mit Glasplatten verschlossen waren. Dann wurde das Absorptionsgefäss in die sattelförmige Vertiefung des Kastens gelegt und alle Einschnitte bis oben voll Sand gefüllt, in welchen einige Thermometer eingesteckt wurden. Anfangs war beabsichtigt, verschiedene Heizflüssigkeiten zu verwenden; da sich jedoch zeigte, dass sich das Spektrum unter dem Einfluss der Temperatur nur sehr langsam änderte, wurde ausschliesslich Wasser benutzt, um den lästigen Übelständen zu entgehen, die mit der stundenlangen Erhitzung so grosser Mengen Öl etc. verbunden sind. Es dauerte mehrere Stunden, bis der ganze Kasten nebst Einlage eine gleichmässige Temperatur erreicht hatte. Diese bliebt dann aber auch sehr konstant, unabhängig von Wassermenge etc.

Zur Erzielung höherer Temperaturen wurde ein Luftbad angewendet. Dasselbe bestand aus einem Asbestkasten mit Öffnungen zur Durchsicht, welche mit Glimmerplättchen verschlossen waren. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen; erwärmt wurde mit Bunsenbrennern

oder einem Gebläse. Die Absorptionsgefässe waren Hartglaskugeln von 6 cm Durchmesser und wurden bis zum Weichwerden erhitzt.

Photographirt wurde mit dem kleinen und dem grossen Rowlandschen Gitter. Beim kleineren Gitter betrugen die Expositionszeiten in erster Ordnung von $^3/_4$ Stunde an aufwärts. Bei den geringsten Dichten zeigten nur die breiteren Banden nach dem Rot zu deutliche Auflösung ([106]). Stieg die Dichte, so wurde die Auflösung scheinbar immer besser; man sieht die Banden auf den Photographien aus schwarzen Linien zusammengesetzt anstatt aus hellen; dann bleiben nur noch vereinzelte Linien übrig; zuletzt verschwinden auch noch diese. Das ganze Phänomen rückt mit wachsender Dichte nach dem Rot zu. Die Grenzen der Banden sind bei geringer Dichte wenig scharf; steigert sich letztere so nimmt die Schärfe zu, um später bei den höchsten Dichten wieder abzunehmen. Die Kanten waren niemals so scharf wie diejenigen z. B. der Cyanbanden oder die Linien des Eisenspektrums. Es wurde etwa 50 Aufnahmen und 20 Messungen gemacht bei verschiedener Dichte, Druck, Temperatur, Dicke. Die Dichte wurde variirt zwischen den Grenzen 0.60 (bezogen auf Luft) und 3.00 und zwar wurden verwendet die Dichten

0.065, 0.07, 0.23, 0.31, 0.54, 0.9, 1.43, 1.72, 2.98

die benutzten Temperaturen waren

$65^0$ $80^0$ $100^0$ $200^0$ $500^0$ $320^0$ $350^0$ $450^0$ $500^0$

die Dicke der Gasschicht schwankte zwischen

2, 5, 6, 12.5, 25 cm.

Wenn Temperaturen nahe bei $500^0$ benutzt wurden, so wurde gleichzeitig mit dem Jod so viel $CO_2$, N, oder Luft in die Absorptionskugel gefüllt, dass bei der angewendeten Temperatur der innere Druck gerade gleich dem äusseren war. So gelang es, noch Beobachtungen anzustellen, wenn das Glas schon plastisch zu werden begann.

---

([106]) vergl. Anm. 48.

Bei einer Dichte 2.98 und einer Dichte von 5 cm ging nur noch Licht durch mit einer Wellenlänge kleiner als 4216 A. E. Dasselbe geschah, wenn man die Dicke der absorbirenden Schicht auf die Hälfte verringerte, und es machte nichts aus, ob die Temperatur um 50° herunter variirt wurde; ging sie herauf, so nahm die Dunkelheit im Absorptionsspektrum ein wenig ab.

Wurde die Dichte verringert, so erschienen im äussersten Rot Banden, die sich allmählich nach dem brechbareren Ende des Spektrums hin entwickelten; gleichzeitig rückte das Spektrum im Blau in umgekehrter Richtung vor, allein sehr viel langsamer, so dass bei der Dichte 0.065 nur noch kontinuirliche Absorption bestand zwischen 4790 und 4980, bei der Temperatur 300° und der Schichtdicke 5 cm. Die Veränderung ist jedoch infolge des allmählichen Erscheinens der Banden keine genau messbare und daher mit der Dichteänderung nicht vergleichbar. Es würde wohl möglich sein, die Beobachtung des Absorptionsspektrums über die hier für die Dichte angegebenen Grenzen hinaus auszudehnen, wenn man an der oberen Grenze die Schichtdicke genügend kleiner, an der unteren genügend grösser wählte, als hier angegeben. In diesem Falle würden jedoch die ausserhalb der beiden Grenzen erhaltenen Spektren nicht mehr direkt vergleichbar sein, da Vermehrung der Dicke nicht nur die Absorption steigert, sondern auch jede Absorptionslinie verbreitert. Ich habe mich daher mit den oben angeführten Dichten begnügt, da bei ihnen noch überall gleiche Schichtdicke anwendbar war.

Der Einfluss der Temperatur ist bedeutend geringer und lässt sich nicht von dem des Druckes trennen. Bei konstanter Dichte bemerkt man erst eine Zunahme der Absorption, verbunden mit einer besseren (scheinbaren) ([107]) Auflösung der Banden; dann nimmt die Absorption langsam ab, über 500° rascher. Unterhalb der Temperatur, wo Jod zu leuchten beginnt und welche etwa bei 550° liegt, kann der beobachtete Effekt vielleicht ebensogut wie von der Temperatursteigerung

([107]) Bei nicht ausreichender auflösender Kraft des Spektralapparates.

auch von der Drucksteigerung in dem Absorptionsgefäss herrühren. Denn man beobachtet die „bessere Auflösung," d. h. die Verbreiterung der Einzellinien gleichfalls, wenn man, ohne den Partialdruck des Jod zu erhöhen, den Gesamtdruck in der Kugel steigert. Ich erreichte dies durch Einfüllen von $CO_2$, N, oder Luft zu dem Jod. Der Gesamtdruck betrug bis 3 Atmosphären. Alle drei Gase waren wirksam.

Oberhalb 500° kommt zu dem Einfluss der Temperatur und des Druckes noch hinzu der Umstand, dass Jod nun eignes Licht aussendet. Er dürfte die Abnahme der Absorption oberhalb jener Temperatur wenigstens zum Teil erklären. Dazu passt, dass man die Abnahme der Absorption um so mehr bemerkt, je geringer die Intensität des zur Absorption benutzten kontinuirlichen Lichtes ist.

Von der Einwirkung der Dicke der absorbirenden Schicht gilt das schon oben erwähnte. Die Intensität der Absorption nimmt zu, gleichzeitig bessert sich die „Auflösung" der Banden, die zuletzt ineinander fliessen und kontinuirliche Absorption liefern.

Ebensowenig wie bei der Dichteänderung war der Einfluss von Temperatur und Schichtsteigerung an den von dem kleineren Gitter gelieferten Photographien messbar, so dass man ihn in zahlenmässige Beziehung zu der Dichte ect. hätte setzen können.

Dagegen bestätigten die Messungen der Bandenkanten die oben erörterte Möglichkeit etwaiger, scheinbarer Verschiebungen. Es wurde, da in der Nähe der Kanten keine Auflösung erreicht war, auf die Grenze zwischen Hell und Dunkel auf der Photographie eingestellt. Als Beispiel möge hier ein Auszug aus 4 verschiedenen Messungen Platz finden. In der fünften Kolumne stehen die von Hasselberg in der Nähe der Kante gemessenen Linien, in der sechsten ihre von Hasselberg geschätzten Intensitäten, in der siebten die Korrekturen, die an den von Hasselberg bei jeder Bande benutzten Normalen des Potsdamer Systems anzubringen sind; in der achten die Zahlen Thaléns. Die vier ersten Kolumnen geben

Zahlen, die aus der zweimaligen Ausmessung je einer Platte gewonnen sind; Ihr Fehler beträgt ± 0.1 bis 0.1 A.E. höchstens (108). Ich suchte immer möglichst auf dieselbe Stelle der Grenze einzustellen.

**Schichtdicke 5 cm**

| Temp. 100 Dichte 0.23 | Temp. 100 Dichte 0.54 | Temp. 320 D. 0.54 (*) | Temp. 320 D. 1.43 (*) | Hasselberg | Intensität 1 4, 4 am stärksten | Correktur an den Normalen | Thalén | Corr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 5410.40 | (1) | 0.0 | | |
| 5410.45 | 5410.37 | 5410.30 | 5410.26 | 5410.75 | (3) Bande. Kante | —0.10 | 5409.5 | +1.0 |
| | | | | 5411.20 | | | | |
| | | | | 5411.66 | (3,4) dopp. | —0.07 | | |
| 5433.36 | 5433.19 | 5433.16 | 5433.06 | 5432.68 | (1) | | | |
| | | | | 5432 94 | (1,2) | —0.10 | | |
| | | | | 5433.58 | (2,3) Kante | —0.07 | 5432.0 | +1.0 |
| | | | | 5456.79 | (1) | | | |
| 5457.10 | 5457.08 | 5457 00 | durch Normale überd. | 5457 13 | (2.3) Kante | +0.10 | | |
| | | | | 5457.90 | 3 Bande sehr dunkel | +0.03 | 5455 5 | +1.0 |
| | | | | 5481.38 | (1) | 0.0 | | |
| 5481.48 | 5481.38 | d. Linien überd. | | 5481.65 | (2.3) Kante | —0.14 | 5480.0 | +0 9 |
| | | | | 5482.11 | (3) Bande | | | |
| | | | | 5483.0 | | | | |
| | | | | 5532.40 | (2) | | | |
| 5533.00 | 5532 95 | | 5532.82 | 5532 85 | (2) Kante von hierab | 0.0 | 5531.5 | +1.0 |
| | | | | 5533.20 | (2) Hintergr dunkel | —0.06 | | |
| 5654.62 | 5654.60 | 5654.60 | 5654 54 | 5653.77 | (1) | | | |
| | | | | 5654.14 | (2) | 0.0 | | |
| | | | | 5654.71 | (2) Kante | +0.08 | 5653.0 | +1.0 |
| | | | | 5655.05 | (2) | | | |
| | | | | 5684.25 | (1,2) | +0.03 | | |
| 5684.22 | 5684.15 | 5684.20 | 5684.10 | 5684.56 | (3) Kante | +0.0 | 5683.0 | +1.0 |
| | | | | 5685.09 | (3) Triplet | | | |
| | | | | Die kontinuirliche Absorption reicht auf der Zeichnung bis 84.25 | | | | |

**Schichtdicke 5 cm.**

| Temp. 100 Dichte 0.23 | Temp. 100 Dichte 0.54 | Temp. 320 D. 0.54 (*) | Temp. 320 D. 1.43 (*) | Hasselberg | Intensität 1–4, 4 am stärksten | Correktur an den Normalen | Thalén | Corr. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 5714.42 | (1 2) | +0.03 | 5713.5 | +1.0 |
| 5714.60 | 5714.55 | 5714.48 | 5714.39 | 5714.92 | K., (3), dpp. | 0.0 | | |
| | | | | 5715.46 | dpp (3) | | | |
| | | | | 5745.65 | (1) | 0.0 | | |
| 5745.90 | 5745.94 | 5745.80 | 5745.70 | 5745.92 | (3) dpp. Kante | 0.0 | 5745.0 | +1.0 |
| | | | | 5777.93 | (1) | 0.0 | | |
| 5778.30 | 5778.25 | 5778.20 | 5778.00 | 5778.28 | (3) Kante | −0.08 | 5776.5 | +1.0 |
| | | | | 5778.62 | (3) | | | |
| | | | | 5811.33 | (1) | | | |
| 5811.46 | 5811.40 | 5811.50 | 5011.28 | 5811.65 | Kante (3) | −0.08 | 5811.0 | +0.9 |
| | | | | 5811.91 | (2) | 0.0 | | |

und so fort.

**(*) Es wurden hierbei andere Normalen benutzt.**

Die Abweichungen der einzelnen Messungen unter sich so wie von den Hasselbergschen überschreiten nur einige Male die oben genannte Fehlergrenze. Dennoch berechtigt das gleichmässige Verhalten jeder einzelnen Messung, sowie der Umstand, dass die, gleichen Dichten entsprechenden Zahlen nahezu übereinstimmen, überdies alle Zahlen mit steigender Dichte abnehmen, wohl zu der früher aufgestellten Behauptung, dass infolge der veränderten Einstellungsart kleine scheinbare Verschiebungen vorkommen können. Dies bestätigte sich durchweg. Je kleiner die Dichte ist, um so näher kommen die berechneten Wellenlängen der Kanten den Hasselbergschen Zahlen. Da jedoch mit Abnehmen der Dichte die Schärfe der Kanten auf den mit dem kleineren Gitter hergestellten Photographien abnimmt, sobald man unter eine gewisse Grenze heruntergeht, so gelangt man nicht bis zur völligen Übereinstimmung.

---

([108]) **Mit Berücksichtigung des oben über die Schärfe der Kanten Ausgeführten.**

Die für verschiedene Dichten gemessenen Abweichungen sind zu klein und mit zu grossen Fehlern behaftet, als das sich eine regelmässige Beziehung zwischen ihnen und der Dichte ect. an ihnen erkennen liesse.

Es wurden keine Abweichungen beobachtet, welche 0.54 A. E. überschritten hätten.

Eine grössere Anzahl Banden fand ich in Übereinstimmung mit Thalén, welche Hasselberg in seinem Katalog nicht als solche verzeichnet. Dagegen finden sie sich in seiner Zeichnung angedeutet. Er giebt den Grund nicht an, warum er die betreffenden Stellen nicht als Kanten ansieht. Das Aussehen des Absorptionsspektrums ändert sich jedoch mit Benutzung verschiedener auflösender Kraft derartig, dass solche Unterschiede in der Auffassungsweise nicht überraschen können.

Da mit dem kleineren Gitter feinere Einzelheiten nicht zu erkennen waren, so wurden die Beobachtungen mit dem Seite 8 beschriebenen grossen Gitter wiederholt. Die Apparate waren sonst ganz die gleichen, die Expositionszeit in erster Ordnung nur wenig länger als bei dem kleineren Gitter. Leider war die Auflösung in erster Ordnung nur knapp genügend, um alle Details zu zeigen; die lineare Ausdehnung des Spektrums genügte noch nicht, so dass mit dem Auge viele Einzelheiten sichtbar waren, wo die Linien auf den Platten schon ineinander verschwammen. In der zweiten Ordnung waren Auflösung und lineare Ausdehnung völlig ausreichend. Sie liess sich jedoch nicht anwenden, da selbst während der Nacht die Aufstellung nicht lang genug unerschüttert blieb. Aus dem nämlichen Grunde war es nicht möglich einzelne Teile des Spektrums erster Ordnung zu vergrössern und dann zu photographiren. Immerhin erhielt ich in der ersten Ordnung eine Anzahl Photographien, welche — bis auf das feinste Detail — brauchbar waren.

Es wurden an vier Platten, welche bei verschiedener Dichte, Druck, Temperatur hergestellt waren ungefähr je 400 Linien gemessen. Da es jedoch nur etwa der sechste

Teil aller vorhandenen ([109]) Linien sind, so unterlasse ich es sie hier anzuführen und erwähne nur dasjenige, was sich über das Verhalten des Absorptionsspektrums bei wechselnden Bedingungen aus ihnen ergiebt ([110]). Ganz wie Hasselberg angiebt verbreitern sich die Linien, nach dem Rot zu in abnehmendem Masse, wenn man die Dichte, die Dicke oder den Druck im Absorptionsgefäss vermehrt. Die Dichtesteigerung ist am wirksamsten. Gleichzeitig mit der Verbreiterung der Linien tritt kontinuirliche Absorption auf, die nach den Kanten der Banden hin an Intensität zunimmt. Sie ist es, welche dem Spektrum vorzugsweise das kannelirte Aussehen verleiht. Bei ganz geringer Dichte, wenn die Linien im Grün z. B. noch scharf sind, ist die kontinuirliche Absorption sehr schwach, um so mehr da sie durch die grosse Dispersion, welche man anwenden muss, bedeutend stärker geschwächt wird, als die Linien. Man sieht dann wohl noch mit blossem Auge auf der Photographie die Kannelirungen. Vergrössert man jedoch, so ist häufig nicht festzustellen, welche Linie die Kante bildet, man ist zwischen einer grösseren Anzahl zweifelhaft oder sieht überhaupt nichts von einer Kante. Das bessert sich, wenn man z. B. die Dichte des absorbirenden Dampfes steigert; dann ändert sich jedoch an manchen Stellen das Aussehen des Spektrums völlig; die einzelnen Linien werden breit, fliessen zum Teil in einander und es entstehen Streifen, die zuweilen mehrere A. E. breit sind. Es ist dann nicht mehr möglich, zwei Spektra, die verschiedenen Dichten zugehören, in den Einzelheiten mit einander zu vergleichen und man ist auf verhältnissmässig wenige günstig gelegene Linien beschränkt. Da schon bei geringer Dichtesteigerung z. B. auf 0.15 die Linien vielfach bis 0.6

([109]) Auf einer Photographie.

([110]) Denn eine Neumessung scheint nur dann von Nutzen, wenn sie bezüglich der Einzelheiten und deren Abhängigkeit von den Bedingungen im Absorptionsgefäss möglichst vollständig ist und an Genauigkeit erheblich über Hasselbergs Messungen hinausgeht. Das ist mit so wenigen Ausmessungen nicht zu erreichen und ich erlaube mir daher auch noch kein Urteil über viele Abweichungen die mir auffielen.

A. E. breit werden, so geht auch hieraus hervor, dass die oben für die scheinbaren Verschiebungen der Banden bei geringer Dispersion gegebene Erklärung gerechtfertigt ist. Ob die Verbreiterung der einzelnen Linien in einer zahlenmässigen Beziehung zu Dichte und Dicke steht, habe ich nicht feststellen können.

Photometrische Messungen wurden nicht gemacht,

### 2) Das Jodemissions- und Absorptionsspectrum bei einer Temperatur höher als 500°.

Die hier gestellte Aufgabe war eine doppelte; einmal sollte der Einfluss der Dissoziation des Joddampfes auf seine Absorption untersucht werden; dann galt es zweitens festzustellen, wie dieser Einfluss auf die Emission wirkt, und ob die Dissoziation in der That das Leuchten des Joddampfes bewirkt oder bewirken kann. Die Beantwortung der ersten Frage setzt offenbar eine Untersuchung der zweiten voraus. Denn der bei erhöhter Temperatur erhaltene Absorptionseffekt setzt sich aus Emission und Absorption zusammen. Z. B. könnte eine Abnahme der Absorption ebensowohl von einer Dissoziation des Joddampfes wie von einer Zunahme der Emission desselben herrühren. Ausserdem erfordert eine Untersuchung der ersten Frage ein Hinaufgehen auf viel höhere Temperatur als es bei der zweiten Frage nötig ist. Zur Begründung dieser Behauptung sei es gestattet etwas näher auf die Ansicht einzugehen, die in der beginnenden Dissoziation die Ursache des Leuchtens des Joddampfes erblickt. (111)

Offenbar kann die blosse Thatsache der Dissoziation nicht als Grund des Leuchtens gemeint sein; denn dann müsste dieses sein Maximum erreichen, wenn der Dampf völlig dissoziirt wäre, womit aber gerade derZustand einträte, dessen Annahme man durch die „Dissoziations-Hypothese“

(111) Von allen anderen Einwänden gegen diese Ansicht, die man etwa noch machen könnte, soll abgesehen werden.

zu vermeiden suchte (112). Soll nun aber die Wirkung der Dissoziation mehr sein als ein blosser Name, so muss man, wie es von Arrhenius für die Jonen der Elektrolyse geschieht (113) und wie es in der That viele Dissoziationstheorien thun (114) annehmen, dass immer neue Moleküle sich zersetzen, während andere sich zurückbilden und dass, sobald ein stationärer Zustand erreicht ist, immer gleich viele Moleküle sich zersetzen und neubilden. Die bei der Trennung und Wiedervereinigung stattfindenden Vorgänge sollen es nun sein, welche nach Analogie chemischer Vorgänge das Leuchten bewirken. Dann muss jedoch bei gleichem Volumen des Dampfes die Intensität des emittirten Lichtes der Zahl der Trennungen und Wiedervereinigungen von Molekülen proportional sein, sie muss ein Maximum erreichen, wenn jene Zahl ein Maximum erreicht, d. h. wenn der Dampf zur Hälfte dissoziirt ist. Es würde also, wie oben behauptet, ausreichen, die Emission bis zur halben Dissoziation d. h. etwa bis 900° zu verfolgen. Eine Abnahme der Emission würde zeigen, dass einerseits die Dissoziation nicht die leuchterregende Ursache sein kann, andererseits das Emissionsspektrum dem Molekül $J_2$ zukommt. Eine Zunahme würde eine dreifache Möglichkeit ergeben: entweder eine Wirksamkeit der Dissoziation, oder falls ein wirkliches Glühen des Joddampfes vorliegt, die Zugehörigkeit des Spektrums zu dem Atom $J_1$, oder endlich, ebenso wie ein gleichmässig Bleiben der Emission, eine gleichzeitige Wirkung einer dem Molekül $J_2$ zukommenden Temperatur- und einer den Atomen $J_1$ zukommenden „Dissoziationsemission." Im Falle der Zunahme der Emission müsste die Beobachtung über 900° fortgesetzt werden und würde die Mittel liefern, zwischen den drei Möglichkeiten zu entscheiden.

---

(112) s. Pringsheim l. c.

(113) Arrhenius: Bihang till Svenska Vetensk. Akad. Handl., Bd. 8, N 13, 14, 1884.

(114) z. B. in den Theorien von Boltzmann, Wied. Ann. 32. p 39, 1887 und Natanson, Wied. Ann. 38, p. 288, 1889.

## Versuche.

Bis etwa 530° wurden die Seite 56 beschriebenen Hartglaskugeln benutzt. Oberhalb 530° wurde ein aus 2 Röhren bestehender Apparat angewendet. Derselbe hatte die skizzirte Form (Fig. 9). Die Enden der beiden Röhren waren mit Glimmerplatten verschlossen, bei a konnte Jod eingeführt werden, erhitzt wurde durch die beiden Gebläse b, $b^1$. Die Länge des inneren Rohres betrug 20 cm, die des äusseren 30 cm.

Das Leuchten des Joddampfes beginnt bei etwa 550°. Das ausgesandte Licht ist sehr schwach, so dass man nur die geringsten Dispersionen anwenden kann. Das so erzielte Spektrum gleicht ausserordentlich dem Fluoreszenzspectrum. Steigert man die Temperatur, ohne die Dichte zu ändern, so nimmt die Intensität zu und man bemerkt unter sehr günstigen Umständen Andeutungen von Banden, welche denen des Absorptionsspektrums zu entsprechen scheinen. Ein genaueres Urteil ist wegen der Lichtschwäche des Spektrums und der dadurch bedingten geringen Dispersion nicht möglich.

Steigert man bei konstanter Temperatur die Dichte, so nimmt gleichfalls die Lichtintensität zu; das Spektrum wird dann jedoch stets kontinuirlich, übereinstimmend mit dem gleichzeitigen Verhalten der Absorption ([115]).

Die Intensität nimmt bei gleicher Dichte zu, bis etwa 650°. Zwischen 650° und 750° nimmt die Emission stark ab. Über 800° beginnen die Versuche unsicher zu werden. Das innere Rohr des Apparates hielt nicht mehr dicht, und das Jod diffundirte ausserordentlich rasch heraus; ausserdem wurden die Glimmerblättchen undurchsichtig.

Das zwischen 600° und 700° erhaltene Resultat gestattet indes wohl die oben aufgeworfene Frage zu beantworten und zwar dahin, dass die Dissoziation nicht die Ursache des Leuchtens ist und dass das Emissionsspektrum mit grosser

---

([115]) Das früher über das Fluoreszenzspectrum ausgeführte, dürfte auch hier zum grossen Teile seine Gültigkeit behalten.

Wahrscheinlichkeit dem Molekül $J_2$ zuzuschreiben ist. Denn gerade bei der Temperatur, wo die Dissoziation des Jod nachgewiesenermassen merklich zu werden beginnt, beginnt auch das Nachlassen der Emission.

Hierzu stimmen sehr gut die an dem Absorptionsspektrum gemachten Beobachtungen. Denn gleichzeitig mit der Emission beginnt auch die Absorption nachzulassen. Das Spektrum verblasst und es tritt im Violett, wo sonst der Joddampf durchlässig ist, eine schwache kontinuirliche Absorption auf. Das Absorptionsspektrum wurde bei so starker Auflösung (kleines Gitter) beobachtet und die Intensität des kontinuirlichen Lichtes überwog so sehr die des schwachen Jodlichtes, dass letzteres auf das Absorptionsspektrum ohne Einfluss war; im Spektralapparat war von dem Licht des Joddampfes überhaupt nichts zu sehen. Es gelang mir aus den gleichen Gründén wie oben nicht, mit der Beobachtung des Absorptionsspektrums über $800^0$ cr. hinaus zu kommen.

Eine weitere Bestätigung ergab sich mit Hülfe der angedeuteten Vorrichtung (Fig. 10). In dem Glasrohre a b ist die Platindrahtspirale p befestigt. Das Rohr wird leergepumpt, mit Joddampf genügend grosser Dichte gefüllt und dann bei Z abgeschmolzen. Die Quecksilbernäpfchen q $q^1$ dienen zur Zuleitung des Stromes. Die in der Platinspirale entwickelte Hitze ist so gross, dass stets alles Jod verdampft, die Dampfmenge im Rohre also konstant ist. Der glühende Joddampf bildet eine Art Flamme, deren Helligkeit mit steigender Temperatur oberhalb $650^0$ etwa abnimmt. Der Effekt kann nicht von der Absorption der kühleren Schichten herrühren, da die Dampfdichte konstant ist und die Absorption, wie oben gezeigt mit der Temperatursteigerung abnimmt. Für sich allein ist der Versuch nicht beweisend, da das Gas nicht durchweg von gleicher Temperatur ist. Ebensowenig lässt sich die Anordnung zu Absorptionsversuchen anwenden.

Alles zusammen genommen dürfte wohl der Schluss erlaubt sein, dass die Emission des Joddampfes zum weitaus

überwiegenden Teile Temperaturemission ist. Denn nach Ausschluss einer Wirkung der Dizzoziation bleibt sie allein als denkbare Ursache des Leuchtens übrig, wenn man nicht gänzlich unbewiesene und auch wohl kaum beweisbare chemische Reaktionen annehmen will. Dass eine Reaktion zwischen Glas und Jod oder den Wänden des Thonrohres kaum in Betracht kommen kann, scheint mir überdies noch aus folgendem Versuch hervorzugehen. Verdankte der Effekt im Spektrum eine Wirkung zwischen Gas und Gefässoberfläche seine Entstehung, so müsste er sich steigern, wenn man die Oberfläche des Gefässes steigerte, also wenn man pulverisirtes Glas resp. pulverisirtes Thonrohr und pulverisirte Glasur einfüllte. In Wahrheit ist jedoch von einer solchen Steigerung nichts zu bemerken.

Eine Bestätigung dafür, dass die Jodemission eine Temperaturemission ist, erhielt ich endlich noch auf folgende Weise. Man kann leicht aus dem Kirchhoffschen Gesetz schliessen [116] „dass, wenn dunkle Absorptionslinien durch einen leuchtenden Dampf erzeugt werden sollen, der emittirende Körper mehr von der betreffenden Lichtart aussenden muss, als ein absolut schwarzer Körper von der Temperatur des leuchtenden Dampfes." Benutzt man einen absolut schwarzen Körper von der gleichen Temperatur wie der leuchtende Dampf, so dürfen keine Banden sichtbar sein. Nach der Angabe von Paschen [117] ist im sichtbaren Teil des Spektrums die Emission des Platins nahe gleich der des Russes. Ich benutzte daher einen Platindraht als absolut schwarzen Körper; durch den elektrischen Strom wurde er auf die gewünschte Temperatur gebracht. Hatten Gas und Draht die Temperatur cr. 650, so erschien das Spektrum

---

[116] Kayser, Lehrbuch der Spektralanalyse, p. 138 (1883). Berlin.

[117] Paschen, Wied. Ann. 52, p. 136 (1894).

[118] Der Versuch ist natürlich viel zu roh und bei der geringen Lichtintensität zu unsicher um beweisend zu sein. Ich führe ihn jedoch an, da er vielleicht unter anderen Umständen mit Nutzen verwendet werden könnte.

kontinuirlich, während die Absorptionsbanden auftraten, sobald die Temperatur des glühenden Platindrahtes um etwa 50° gesteigert wurde. Freilich gelang infolge der grossen Lichtschwäche der Versuch nur bei sehr geringer Dispersion (118).

Was aus dem Bandenspektrum wird, wenn die Temperatur noch weiter steigt, gelang mir nicht festzustellen. Es wurde niemals eine Andeutung bemerkt, dass der dissoziirte Joddampf eine dem Linienemissionsspektrum entsprechende Absorption besitzt.

## Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Heinrich Mathias Konen, katholischer Konfession, am 16. Sept. 1874 zu Köln als Sohn des Gymnasialoberlehrers Prof. Heinrich Konen und seiner Gemahlin Johanna, geborene Dengler. Nachdem ich zwei Jahre die städtische Elementarschule in der Karlstrasse zu Köln besucht hatte, wurde ich Ostern 1884 in die Sexta des königlichen Friedrich-Wilhelms-Gymnasiums zu Köln aufgenommen, welches ich Ostern 1893 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich auf der rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften zu widmen. Der genannten Hochschule habe ich seitdem ununterbrochen angehört. Während meiner bisherigen Studienzeit hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren und Dozenten:

Busz, Hertz (†), Kayser, Kekule von Stradonitz, Kortum, Lipschitz, Litzmann, Lorberg, Ludwig, Martius, J. B. Meyer (†), Minkowski, Neuhäuser, Noll, Schenck, Strasburger, Strubell, Study, von la Valette St. George, Voigt, Wolff.

Allen diesen verehrten Lehrern meinen besten Dank! Vor allem fühle ich mich verpflichtet, Herrn Prof. Dr. H. Kayser, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit unternahm, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir in so reichem Masse bewiesene Wohlwollen und für die freundliche Teilnahme, mit welcher er mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützte.

Es sei mir ferner gestattet, auch Herrn Dr. E. Hagenbach, dem Assistenten des physikalischen Institutes, für die mir immer bereitwilligst erteilten Ratschläge und Belehrungen verbindlichst zu danken.

## Thesen.

1) Die Schmidtsche Hypothese über die Constitution der Sonne steht nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Spektralanalyse.

2) Es giebt noch keine Theorie, welche die bei der Electricitätsleitung der Gase beobachteten Erscheinungen befriedigend zu erklären vermag.

3) Die bisher aufgestellten Gesetze genügen nicht, um die Strahlung eines Körpers als Temperaturfunktion darzustellen.

4) Es ist wahrscheinlich, dass Fermat für viele seiner zahlentheoretischen Sätze Beweise gehabt hat.

5) Von den verschiedenen Definitionen einer irrationalen Grösse verdient diejenige den Vorzug, welche dieselbe als Grenze gewisser Folgen von rationalen Brüchen bezeichnet.

6) Die Regel Tayen ist mit der Congruenzmethode von Gauss (Disqu. Arith. § 32—36) identisch.

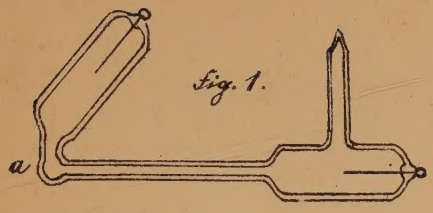

Fig. 1.

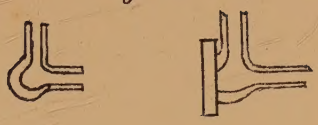
Fig. 2.

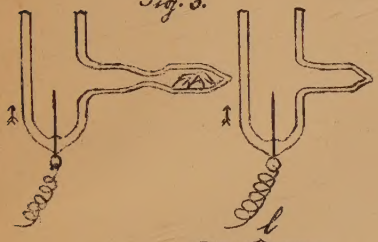
Fig. 3.

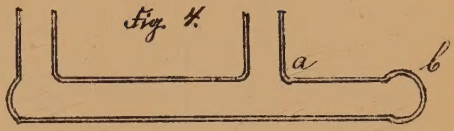

Fig. 4.

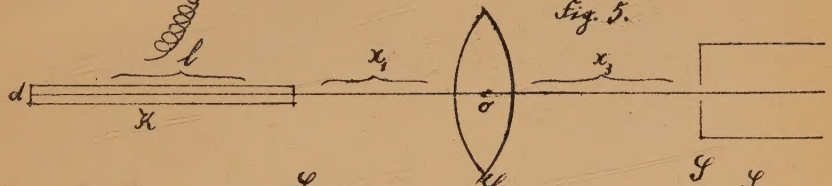

Fig. 5.

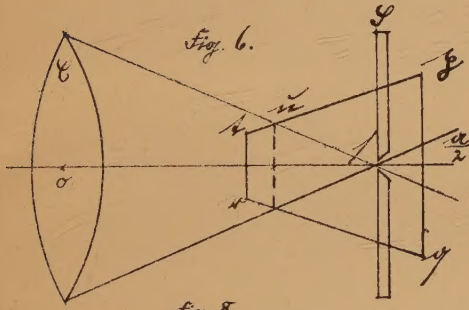

Fig. 6.

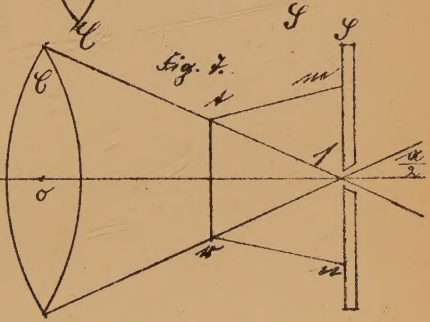

Fig. 7.

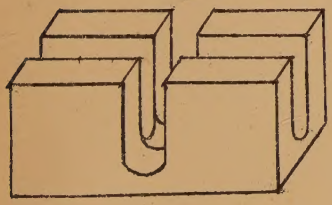
Fig. 8.

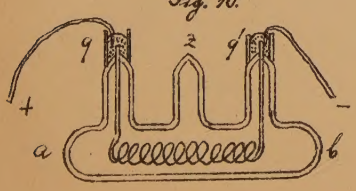

Fig. 10.

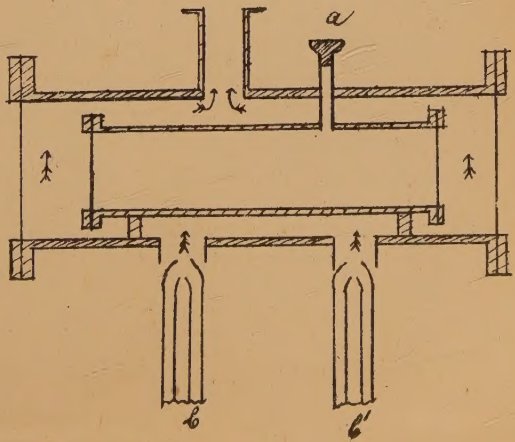

Fig. 9.